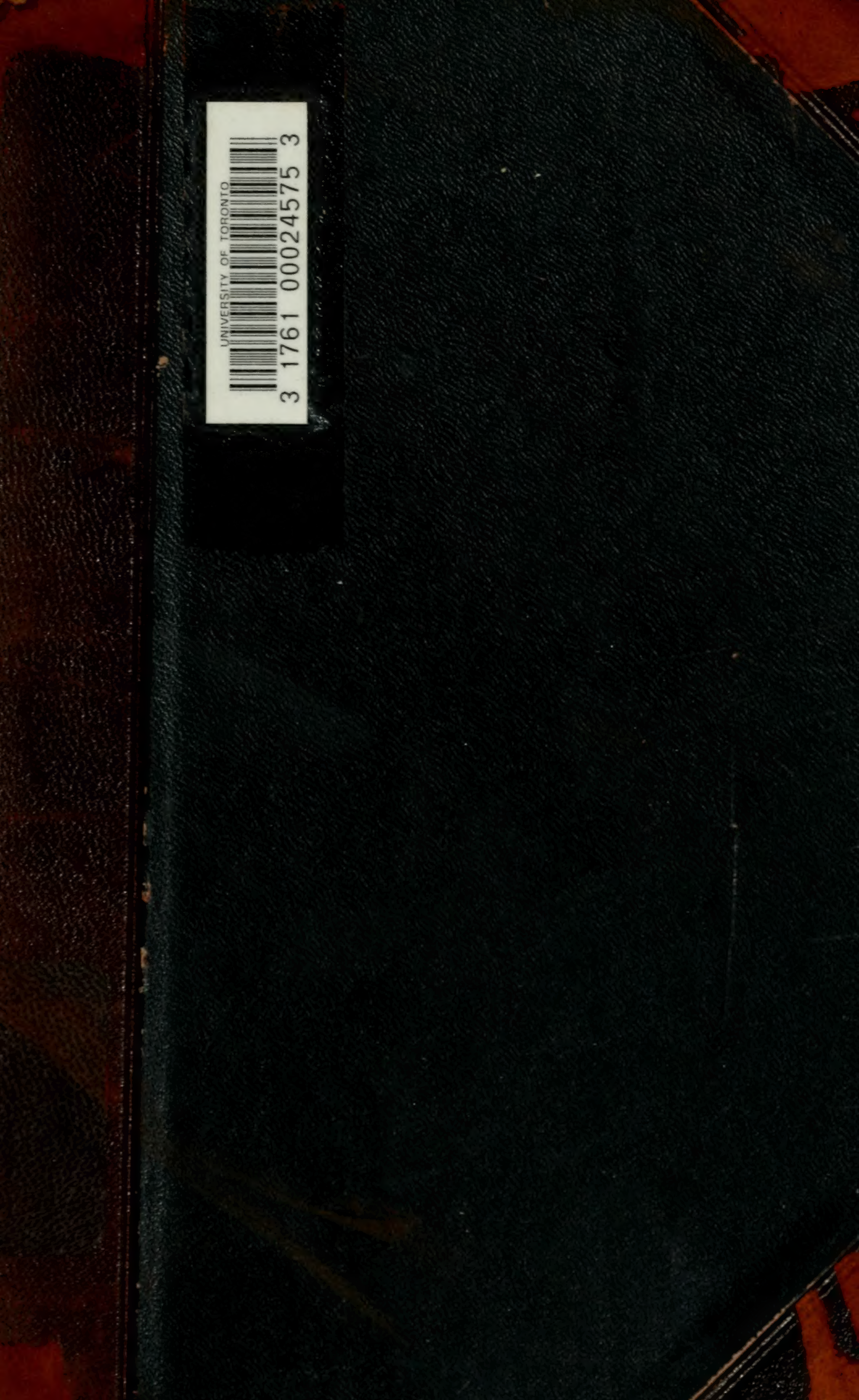
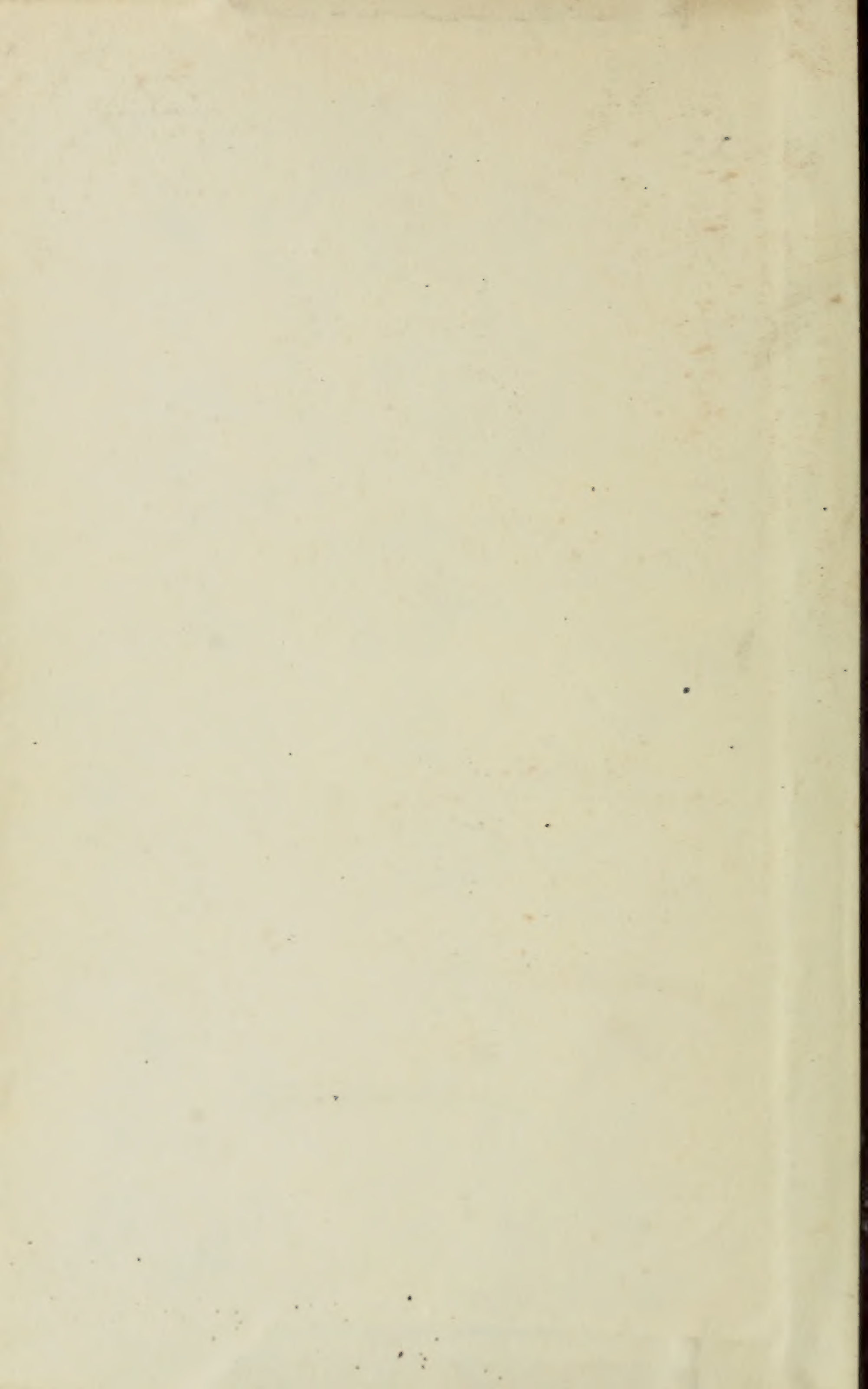
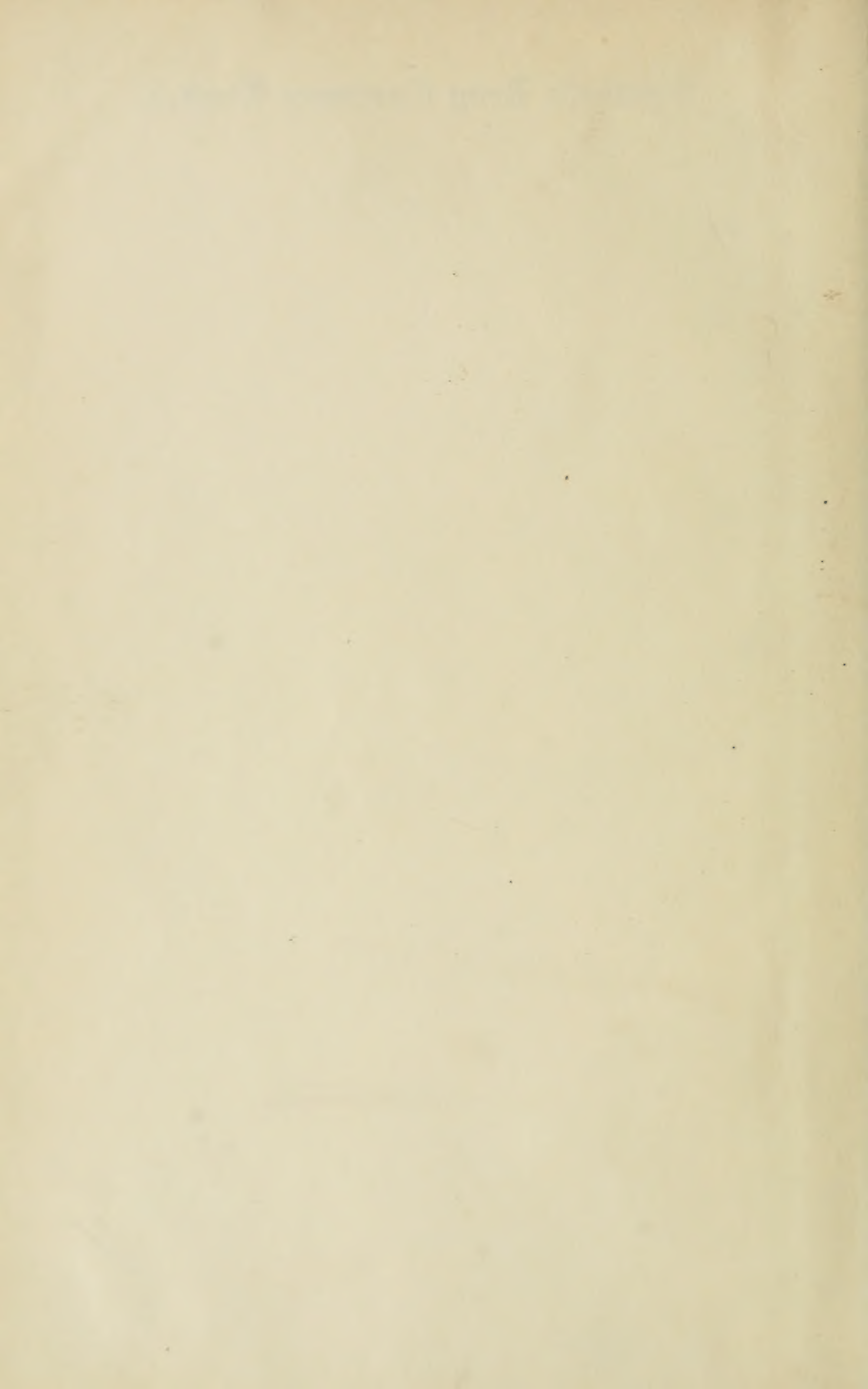

UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 00024575 3





DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

ZWEITER BAND

DIE FARBSTOFFE

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig

DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

DR. GUSTAV SCHULTZ

PROFESSOR DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

DRITTE VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

ZWEITER BAND

DIE FARBSTOFFE

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

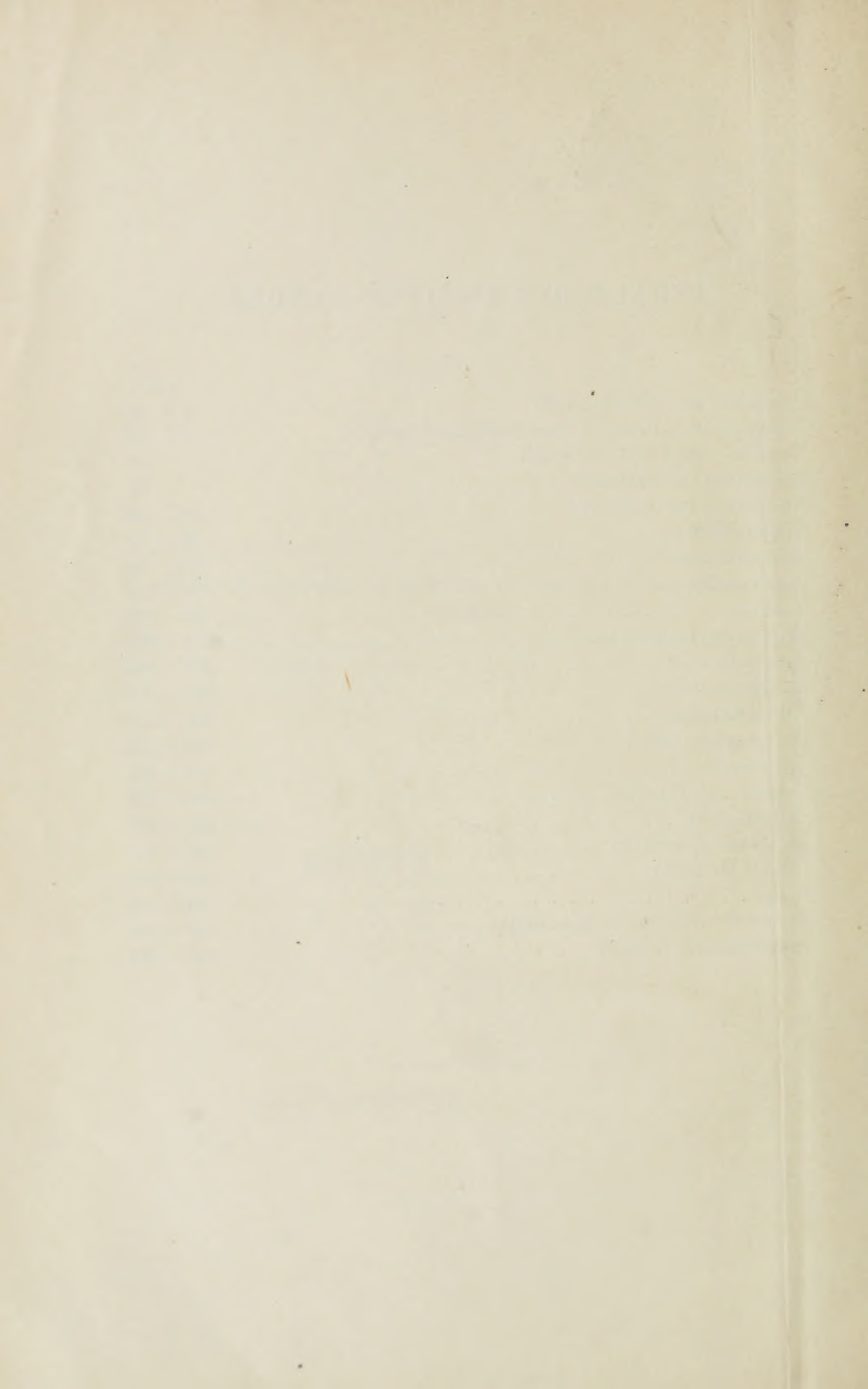
BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1901



INHALT DES ZWEITEN BANDES.



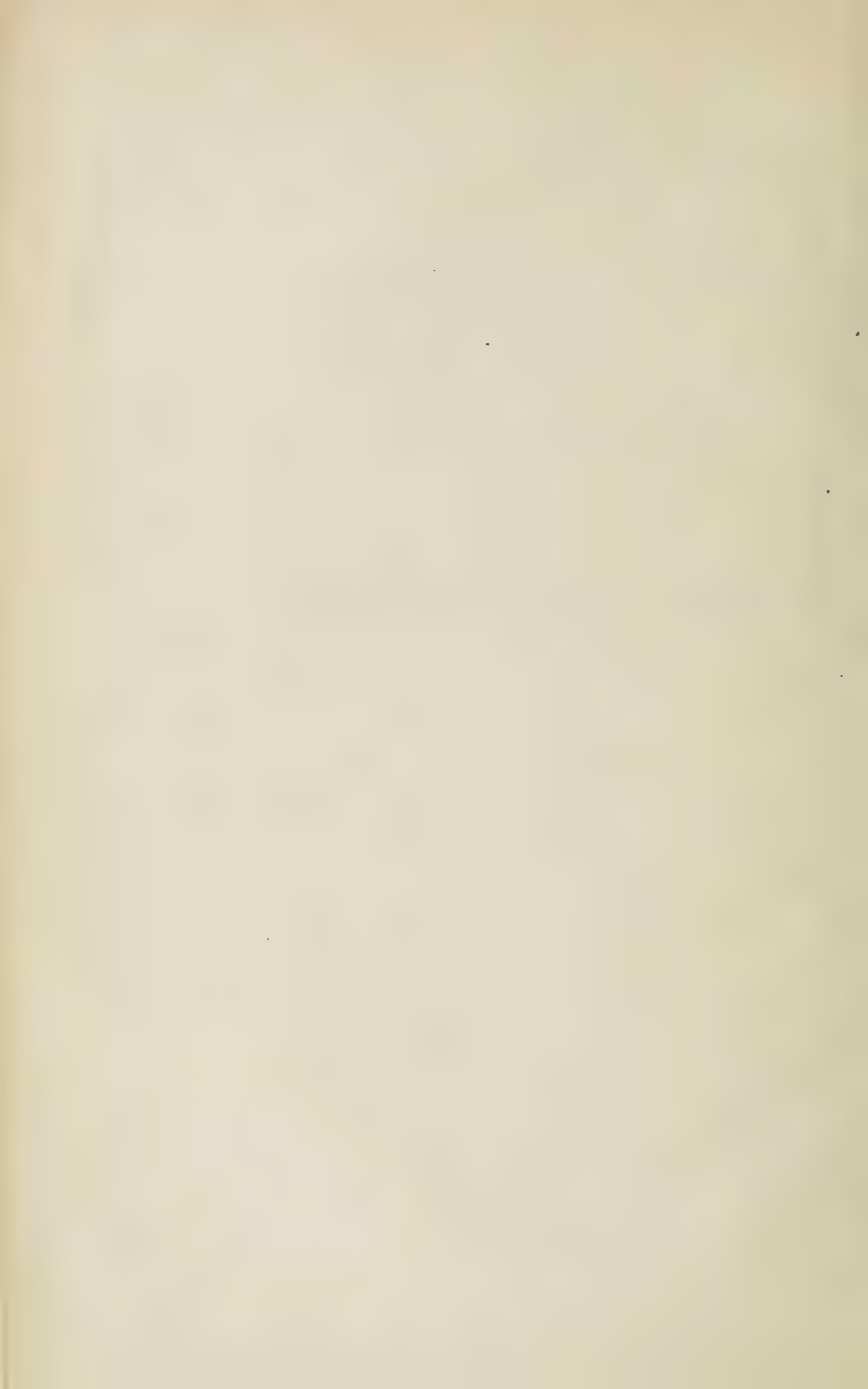
ABKÜRZUNGEN IN DEN CITATEN.

Ann.	bedeutet	Annalen der Chemie (und Pharmacie), jetzt Liebig's Annalen der Chemie genannt. — Leipzig und Heidelberg.
Ann. chim. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
Pogg. Ann.	„	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie; neue Folge, herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin.
Bull.	„	Bulletin de la société chimique de Paris.
Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Ind.	„	Die chemische Industrie, redigirt von E. Jacobsen. — Berlin.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris.
Dingl.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von C. M. Dingler, später von J. Zemann und F. Fischer. — Augsburg.
D. R. P.	„	Deutsches Reichspatent.
P. A.	„	Patentanmeldung beim deutschen Patentamt.
P. R	„	Patentrolle des deutschen Patentamtes.
Engl. Pat.	„	Englisches Patent.
Franz. Pat.	„	Französisches Patent.
Gazz.	„	Gazetta chimica italiana. — Palermo.
Jahresber.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. — Giessen.
Jahresber. f. reine Chemie	„	Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. — Tübingen (eingegangen).

J. pr. Ch.	bedeutet	Journal für praktische Chemie. — Leipzig.
Proc. Roy. Soc.	"	Proceedings of the Royal Society of London.
Monit.	"	Le Moniteur scientifique; par le Dr. Quesneville. — Paris.
Wagner's Jahresber.	"	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie etc., herausgegeben früher von R. von Wagner, jetzt von F. Fischer. — Leipzig.
Zeitschr. f. analyt. Ch.	"	Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr.	"	Zeitschrift für Chemie (eingegangen).
Zeitschr. f. chem. Grossgew.	"	Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe, herausgegeben von Post, später von A. Lehmann, (eingegangen).
Zeitschr. f. Kryst.	"	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.

Zweiter Theil.

Die Farbstoffe.



Allgemeiner Theil.

Geschichte der Theerfarbstoffe.

Wie im ersten Bande dieses Werkes und zwar in der Einleitung und gelegentlich der Geschichte des Steinkohlentheers aus einander gesetzt ist, hängt die Entwickelung der Industrie dieses Stoffes auf das Engste mit der Erfindung der künstlichen organischen Farbstoffe zusammen. Denn erst seit dem Jahre 1856, nach der Darstellung des Mauveïns durch W. H. Perkin und der Fabrikation des Fuchsins durch Verguin (1859), fing man an, den Steinkohlentheer in rationeller Weise im Grossen zu verarbeiten und die einzelnen daraus isolirten Substanzen genauer wie bisher zu untersuchen und technisch besser zu verwerthen.

Die wissenschaftlichen Forschungen führten aber sehr bald zu einer ununterbrochenen Reihe von glänzenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Farbenindustrie, welche dann wieder ihre Rückwirkung auf die ganze Theerindustrie ausübten.

Diese wechselseitigen Beziehungen zwischen Theorie und Praxis, Wissenschaft und Technik haben in verhältnissmässig kurzer Zeit die Industrie des Steinkohlentheers auf eine sehr hohe Entwickelungsstufe gehoben. Dieses gilt insbesondere für diejenige Classe von Steinkohlentheerproducten, mit welchen sich die folgenden Blätter beschäftigen werden, für die künstlichen organischen Farbstoffe.

Für die letzteren bildet nämlich der Steinkohlentheer fast das einzige Ausgangsmaterial. Es giebt allerdings auch künstliche organische Farbstoffe, zu deren Bereitung man von aus Pflanzen gewonnenen Materialien ausgeht, wie z. B. das Gallofiavin, welches aus der Gerbsäure der Galläpfel dargestellt wird, aber ihre Anzahl und ihr Werth ist nur verschwindend klein im Vergleich zu dem der Theerfarben.

Während man bis gegen das Jahr 1860 für Zwecke der Färberei und Druckerei sich fast ausschliesslich der aus Pflanzen

und Thieren stammenden natürlichen organischen Färbematerialien[1]), wie des Indigos, des Krapp, Blauholzes, der Cochenille, der Orseille u. s. w. bediente, hat man dieselben jetzt zum Theil durch Theerfarben ersetzt.

Diese Erfolge der Industrie sind in wirthschaftlicher Beziehung von einschneidender Wirkung gewesen. Die im Krapp enthaltenen Farbstoffe Alizarin und Purpurin werden gemäss der Erfindung von Graebe und Liebermann seit 1869 künstlich aus dem Anthracen des Steinkohlentheers bereitet, wodurch der Anbau der Krapppflanze, welcher früher viele Kräfte beschäftigte und grosse Ländereien in Anspruch nahm, in Europa fast vollständig aufgegeben worden ist. Die Farbstoffe des Blauholzes, der Cochenille, Orseille werden zwar nicht künstlich aus dem Steinkohlentheer hergestellt, sind aber theilweise durch einige Theerfarbstoffe, und zwar durch Azofarbstoffe, deren Fabrikation sich auf die Erfindung der Diazoverbindungen von Peter Griess gründet, ersetzt. Auch für den vermuthlich ältesten aller jetzt angewendeten organischen Farbstoffe, den Indigo, hat man als Ersatz zahlreiche blaue, künstliche Farbstoffe aus Steinkohlentheer zur Anwendung gebracht.

Seit einigen Jahren wird aber auch der Indigo, welchen A. v. Baeyer schon vor längerer Zeit künstlich aus Bestandtheilen des Theers zu bereiten gelehrt hatte, mit Erfolg im Grossen daraus hergestellt.

Der schnelle Aufschwung, welchen die Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe genommen hat, steht im engsten Zusammenhange mit dem rapiden Fortschritt der chemischen Wissenschaft, insbesondere der organischen Chemie überhaupt. Kein Feld der Technik erfordert so bedeutende und eingehende Kenntnisse der Chemie als die Farbenindustrie; denn die Farbstoffe haben gewöhnlich eine sehr complicirte Zusammensetzung, und die Processe, nach welchen sie dargestellt werden, bedürfen meistens einer sehr genauen, nur von wissenschaftlich durchgebildeten Chemikern ausführbaren Ueberwachung. Kein Feld der Technik muss daher auch so bestrebt sein, alle neuen Errungenschaften der Wissenschaft zu verfolgen und sich zu Nutze zu machen als die Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe.

Aus dem engen Zusammenhange, welcher zwischen der Wissenschaft und der Theerfarbenindustrie besteht, ergiebt sich auch, dass

---

[1]) Bolley, Chemische Technologie der Spinnfasern, 1867; Schutzenberger, Die Farbstoffe, mit besonderer Berucksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei, 1870; Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1900.

die Annalen der letzteren ein Stück der Geschichte der Chemie bilden, und dass in der Entwickelungsgeschichte einer grossen Reihe von Farbstoffen sich alle Phasen der Entwickelung der modernen organischen Chemie spiegeln.

In der Geschichte der Theerfarbstoffe sind deutlich einzelne Perioden zu unterscheiden. Neue Erfindungen von epochemachender Bedeutung haben einen derartigen Einfluss ausgeübt, dass die betreffende Classe von Farbstoffen, in welcher die Erfindung gemacht war, in den Vordergrund des Interesses trat und man bestrebt war, das betretene neue Gebiet rasch und nach allen Richtungen hin auszubeuten.

Zu Anfang wurde das Feld der vom Anilin und dessen Homologen abstammenden Triphenylmethanfarben (Fuchsin, Violett, Blau) besonders intensiv bearbeitet, bis die Entdeckung des künstlichen Alizarins die Kräfte nach dieser Richtung lenkte. Dann traten die vom Fluoresceïn sich ableitenden Farbstoffe und bald darauf die Azofarbstoffe in den Vordergrund, von denen nach einiger Zeit besondere Arten, die substantiven Baumwollfarbstoffe, und später (im Anschluss an das Primulin) die Entwickelungsfarben, die auf der Faser erzeugten Azofarben und die beizenfärbenden Azofarben für Wolle das Interesse in Anspruch nahmen. Einen wichtigen Fortschritt im Gebiete der alten Anilinfarben bedeuteten auch die mit Phosgen und Formaldehyd ausgeführten Synthesen, im Gebiete der Eosine die Rhodamine, im Gebiete der Alizarine das Alizarinblau und die höher hydroxylirten Alizarine. Inzwischen war das Feld für die Synthese des künstlichen Indigo so weit vorbereitet, dass auch dieser Farbstoff mit dem Naturproduct in Concurrenz treten kann. Das neueste Gebiet ist das von Croissant und Bretonnière zuerst betretene, dann von Vidal und später von vielen Anderen bebaute Feld der Schwefelfarben.

Die erste Theerfarbenfabrik wurde von Perkin and Sons in Greenford Green bei London errichtet; man fing dort 1857 an, Mauve zu fabriciren. Bald darauf (1859) begann die Seidenfärberei von Renard frères und Frank in Lyon Fuchsin nach Verguin darzustellen; die Fabrikation der Anilinfarben ging dann nach Deutschland über, wo sie zu grosser Blüthe sich entfaltete. Ausserdem hat sie sich in der Schweiz, und zwar in Basel, besonders kräftig entwickelt.

Der Gesammtwerth der heute fabricirten künstlichen organischen Farbstoffe wird auf 150 Millionen Mark geschätzt, wovon vier Fünftel auf Deutschland, der Rest besonders auf die Schweiz, England und Frankreich kommen.

Die sämmtlichen Fabriken von künstlichen Farbstoffen sind mit Angabe von Gründungsjahren und Filialen in Folgendem alphabetisch aufgezählt, wobei die im Buche benutzten Abkürzungen den Firmen vorangestellt sind.

1. [A.] bedeutet: Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin SO. (gegründet 1873); Fabriken: Berlin SO., Vor dem Schlesischen Thor an der Treptower Brücke, Rummelsburg, Greppin bei Bitterfeld, St. Fons Rhône (s. [L. P.]) und Moskau.
2. [A. A. C.] bedeutet: American Aniline Co., Albany, N. J.
3. [B.] bedeutet: Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein (gegründet 1872, besteht seit 1865); Fabriken: Ludwigshafen a. Rh., Butirki bei Moskau und Neuville sur Saône.
4. [B. A. Co.] bedeutet: British Alizarine Company, Limited Silvertown Victoria Docks, London E., gegründet 1882.
5. [B. C. F.] bedeutet: Basler Chemische Fabrik in Basel. gegründet 1893.
6. [B. F.] bedeutet: Bulls Ferry Chemical Co., Shadyside, N. J.
7. [B. E.] bedeutet: C. vom Bauer in Elberfeld, gegründet 1869.
8. [B. K.] bedeutet: Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig und Fürstenberg a. d. Oder. gegründet 1882.
9. [Br. S.] bedeutet: Brooke, Simpson and Spiller, Limited Atlas Works in Hackney Wick, London.
10. [By.] bedeutet: Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in Elberfeld (gegründet 1881); Fabriken: Elberfeld und Barmen-Rittershausen (Friedr. Bayer u. Co., seit 1862), Moskau (1878), Schelploh in der Lüneburger Heide (1888), Flers bei Roubaix (Nord-Frankreich) und Leverkusen bei Mühlheim a. Rh. (1891; früher Alizarinfabrik von Dr. Leverkus u. Söhne).
11. [C.] bedeutet: Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. (gegründet 1828); Fabriken: Mainkur bei Frankfurt a. M. (1870), Lyon (Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes, seit 1885 s. Nr. 45) und Riga (Russische Anilinfarbenfabrik, Leopold Cassella u. Co., seit 1898).
12. [Cl. Co.] bedeutet: The Clayton Aniline Comp., Limited in Clayton bei Manchester, gegründet 1876.
13. [C. J.] bedeutet: Carl Jäger, Anilinfarbenfabrik in Barmen, Victoriastrasse 4 (gegründet 1823); Fabriken: Barmen und Düsseldorf-Derendorf.

14. [C. R.] bedeutet: Claus and Rée, Aniline colors Manufacturers, Clayton Manchester, gegründet 1891.
15. [C. V.] bedeutet: Colne Vale Chemical Co., Milnsbridge n. Huddersfield.
16. [Cz.] bedeutet: John Casthelaz, Bruère et Co. in Belbeuf bei Rouen. Bureau: Paris; jetzige Firma seit 1885; gegründet als Laurent und Casthelaz 1853.
17. [D.] bedeutet: Farbenfabrik Dahl und Co. in Barmen (gegründet 1842); Fabriken: Barmen und Elberfeld (A. Dahl).
18. [Daw.] bedeutet: John Dawson and Co., Limited in Kirkheaton Colour Works, Huddersfield.
19. [D. H.] bedeutet: Farbwerke, vorm. L. Durand, Huguenin und Co. in Basel; Filialen: St. Fons (Rhône) bei Lyon und Hüningen i. Els., gegründet 1871.
20. [D. W.] bedeutet: L. Destrée, A. Wiescher und Co. in Haeren bei Brüssel, gegründet 1876.
21. [E. H.] bedeutet: E. de Haen, Chemische Fabrik List, Hannover, gegründet 1861.
22. [F.] bedeutet: Chemische Fabriken und Asphaltwerke, Actiengesellschaft Worms a. Rh. (gegründet 1898), früher Farbwerk Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy in Mannheim, gegründet 1883.
23. [Fi.] bedeutet: Alfred Fischesser und Co. in Lutterbach bei Mülhausen i. Els., gegründet 1874.
24. [F. T. M.] bedeutet: Fabriken chemischer Producte von Thann und Mülhausen i. E., gegründet 1808, früher Ch. Kestner, Courtois und Co. und d'Andiran und Wegelin, jetzt Actiengesellschaft seit 1873.
25. [G.] bedeutet: Joh. Rud. Geigy und Co. in Basel (gegründet 1764, seit 1859 Anilinfarben); Fabriken: Basel, Grenzach (Baden), Moskau und Maromme-les Rouen.
26. [Ge.] bedeutet: A. George in Campdeville bei Beauvais (früher Patry in Puteaux).
27. [Gr] bedeutet: Rob. Grässer, Chemical Works near Ruabon, North Wales, gegründet 1870.
28. [H] bedeutet: Red Holliday and Sons, Limited in Huddersfield, gegründet 1830.
29. [H. M.] bedeutet: The Heller and Merz Co. in Newark, N. J. American Ultramine and Globe Aniline Works, 55 Maiden Lane New York, gegründet 1869, als Theerfarbenfabrik seit 1882.
30. [H. R.] bedeutet: Hudson River Aniline and Colour Works, Albany, N. J.

31. [I.] bedeutet: Gesellschaft für chemische Industrie in Basel seit 1885; gegründet 1864 von A. Clavel, 1873 bis 1884 als Firma Bindschedler und Busch; hat aufgenommen die Firma A. Gerber und Co., gegründet 1864.
32. [Ib.] bedeutet: J. B. Ibels, Fabrique de couleurs d'aniline, Brüssel, Rue Plantin 27, gegründet 1871.
33. [J. H.] bedeutet: J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart, gegründet 1870.
34. [K.] bedeutet: Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. (gegründet 1863); Fabriken: Biebrich a. Rh., New York (1885) und Warschau (1891).
35. [K. B.] bedeutet: Küchler und Buff, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, in Crefeld, Fabrik gegründet 1855.
36. [Ki.] bedeutet: Kinzlberger und Co. in Prag, gegründet 1819, als Theerfarbenfabriken seit 1886.
37. [L.] bedeutet: Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt und Co., Anilinfarben- und Chemische Fabrik Mühlheim a. M. bei Frankfurt a. M. (gegründet 1879). Filiale in Lyon bei A. Sevoz und Boasson, Lyon-Vaise (s. d.).
38. [L. D.] bedeutet: Lepetit, Dollfus e Gansser in Susa (Italien; gegründet 1871); Fabriken: Susa und Garessio bei Savona.
39. [Lev.] bedeutet: Levinstein, Limited Vale Works, Blackley near Manchester, gegründet 1864.
40. [L. M.] bedeutet: Leeds Manufacturing Company in Brooklyn.
41. [L. O.] bedeutet: Charles Lowe and Co., Reddish Chemical Works near Stockport, gegründet 1860.
42. [L. P.] bedeutet: Lucien, Picard et Co. in St. Fons (Rhône) bei Lyon (s. [A.]), gegründet 1892; ursprünglich Guinon 1849, dann Guinon et Picard, dann Guinon, Picard et Jay.
43. [L. Sch.] bedeutet: Lembach u. Schleicher in Biebrich a. Rh. gegründet 1871.
44. [M.] bedeutet: Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. (gegründet 1879, besteht seit 1863); Fabriken: Höchst a. M. und Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline in Creil (Oise; früher Coupier in Poissy) und Moskau.
45. [M. Ly.] bedeutet: Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes, société anonyme in Lyon (s. [C.]), gegründet 1885 (entstanden aus der Fabrik von Henriet, Roman und Vignon, welche aus der Firma Guinon, Marnas und Bonnet hervorgegangen).

46. [Mo.] bedeutet: Société chimique des usines du Rhône, gegründet 1895, anciennement Gilliard, P. Monnet und Cartier, gegründet 1886; früher P. Monnet und Co., seit 1869 in St. Fons (Rhône) bei Lyon. Bureau: 8 Quai de Retz, Lyon.
47. [N. F.] bedeutet: Niederländische Farben- und Chemikalienfabrik Delft, gegründet 1897 (früher, seit 1892, Kullmann und Rapp) in Delft und Lodz (Sachs und Co.).
48. [N. J.] bedeutet: Farbwerk Griesheim a. M., Noetzel, Istel und Co. in Griesheim a. M., gegründet 1881.
49. [O.] bedeutet: K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M., gegründet 1842 (Firma seit 1850).
50. [P.] bedeutet: Société anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (Seine), entstanden durch Vereinigung der Etablissements A. Poirrier, gegründet 1830, und G. Dalsace, gegründet 1843, Paris, 105 Rue Lafayette.
51. [P. C.] bedeutet: Theodor Peters in Chemnitz (gegründet 1809 von G. A. Peters; neu begründet 1851 von Th. Peters); Fabriken: Chemnitz und Niederwiesa.
52. [P. L.] bedeutet: Pick, Lange und Co. in Amersfoort. Bureau in Amsterdam, gegründet 1888.
53. [P. S.] bedeutet: Ferd. Petersen und Co. in Schweizerhalle bei Basel, gegründet 1862.
54. [R. D.] bedeutet: Roberts, Dale und Co. in Manchester und Warrington, gegründet 1852.
55. [R. E.] bedeutet: Remy, Erhart und Co., Anilinfarbenfabrik in Weissenthurm a. Rh., gegründet 1886.
56. [R. F.] bedeutet: J. Ruch et Fils, Pantin (Seine); maison à Paris, 29 Rue de Sévigné.
57. [S.] bedeutet: Chemische Fabrik vorm. Sandoz und Co. in Basel, gegründet 1887.
58. [S. B.] bedeutet: A. Sévoz et Boasson in Lyon-Vaise, 20 Rue du Bourbonnais (s. [L.]), gegründet 1885.
59. [Sch.] bedeutet: Schöllkopf, Hartford and Hanna Co., Buffalo, N. Y., gegründet 1879.
60. [T.] bedeutet: W. G. Thompson and Co. in Middleton.
61. [t. M.] bedeutet: Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Uerdingen a. Rh. bei Crefeld, gegründet 1896; früher Chemische Fabrik, vorm. J. W. Weiler und Co., gegründet 1861 und Farbwerk E. ter Meer und Co. in Uerdingen a. Rh. bei Crefeld, gegründet 1877.

62. [V. St.] bedeutet: Victor Steiner, Fabrique de Produits chimiques in Vernon (Eure), gegründet 1881.
63. [W.] bedeutet: Williams Broth. and Co., Hounslow, Middlesex, gegründet 1877 (hervorgegangen aus der Firma Williams, Thomas and Dower).

Von geschichtlichen Daten[1]), welche auf die wichtigsten Theerfarbstoffe Bezug haben, sind folgende anzuführen.

Den ältesten Zeiten gehört das aus den Indigopflanzen erhaltene Indigoblau an; sehr alt ist auch die Anwendung von Alizarin und Purpurin bei der Färberei mit Krapp.

1771 Pikrinsäure aus Indigo (Woulfe), ältester künstlicher Farbstoff.
1834 Rosolsäure aus Steinkohlentheer (Runge).
1855 Technische Darstellung der Pikrinsäure aus schwerem Steinkohlentheeröl.
1856 Mauveïn (W. H. Perkin) aus rohem Anilin. — Fuchsin (Natanson) aus Anilin und Aethylenchlorid.
1857 Fabrikation des Mauveïns durch Perkin and Sons in Greenford Green bei London.
1858 Fuchsin (A. W. Hofmann) aus Anilin und Vierfachchlorkohlenstoff.
1859 Fuchsin, Fabrikation nach Emanuel Verguin aus rohem Anilin und Zinnchlorid durch Renard frères und Frank in Lyon. — Fuchsin, Fabrikation aus Anilin und Quecksilbernitrat (Durand, Gerber-Keller, Knosp). — Grenat soluble, Isopurpursaures Kalium aus Pikrinsäure und Cyankalium (Hlasiwetz). — Cyanin aus Cinchonin (Greville Williams).
1860 Fuchsin, Fabrikation aus Anilin und Arsensäure (Medlock, Nicholson, Girard und de Laire). — Anilinblau (Girard und de Laire).
1861 Einwirkung von Eisen und Salzsäure auf Nitrobenzol, Anfänge des Nitrobenzolverfahrens für Fuchsin (Laurent und

[1]) Vergl. besonders H. Caro: Ueber die Entwickelung der Theerfarbenindustrie, Berlin (R. Friedländer u. Sohn) 1893; G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe, Berlin (R. Gärtner); Katalog der Weltausstellung in Paris 1900. — Eine Zusammenstellung von älteren Patenten, welche von 1856 bis 1876 auf Theerfarbstoffe genommen wurden, findet sich Monit. scient. (1878) [3] 8, 1315—1329. — Die deutschen und dazu gehörigen ausländischen Patente über Steinkohlentheerfarbstoffe seit 1877 finden sich in Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. 4 Bde. Berlin (J. Springer).

Casthelaz). — Rosolsäure, Corallin, Aurin aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure (Kolbe und Schmitt, Persoz). — Methylviolett (Lauth). — Chrysanilin aus der Fuchsinschmelze (Nicholson).

1862 Wasserlösliches Anilinblau (Nicholson, fabricirt von Simpson, Maule und Nicholson). — Aldehydgrün (Cherpin). — Anilinschwarz (Lightfoot). — Azalin (Guinon, Marnas und Bonnet). — A. W. Hofmann analysirte Fuchsin und Anilinblau.

1863 Anilingelb, Amidoazobenzol (Simpson, Maule und Nicholson). — Indulin (Dale und Caro). — Bismarckbraun (Martius). — Hofmannviolett (A. W. Hofmann).

1864 Martiusgelb (Martius).

1866 Jodgrün (Keisser). — Fuchsin nach dem Nitrobenzolverfahren (Coupier). — Diphenylaminblau (Girard und de Laire). — Fabrikation des Methylvioletts und Methylgrüns (Poirrier und Chappat).

1867 Wasserlösliche Induline (Coupier). — Benzylviolett (Poirrier und Chappat).

1868 Safranin. — Magdalaroth (Clavel). — Künstliches Alizarin aus Anthracen (Gräbe und Liebermann). — Fuchsinviolett (Poirrier und Chappat).

1869 Fabrikation von Alizarinroth [B.]. — Palatinorange (Caro). — Analysen von Jodgrün (A. W. Hofmann und Girard).

1870 Indigoblau aus Isatin (A. Baeyer).

1871 Fluoresceïn (A. Baeyer). — Methylgrün aus Methylviolett und Methylnitrat (Lauth und Baubigny). — Galleïn (A. Baeyer). — Cöruleïn (A. Baeyer). — Aurantia (Kopp).

1873 Methylgrün, aus Methylviolett und Chlormethyl (Wischin). — Arbeiten von A. W. Hofmann über Methylviolett und Methylgrün. — Cachou de Laval [P.].

1874 Eosine [B.]. — Purpurin, künstlich durch Oxydation von Alizarin mit Arsensäure (de Lalande).

1875 Chrysoïdin (Caro). — Alizarinorange (Strobel, Rosenstiehl, Caro) [B.]. — Methylblau für Baumwolle [O.]. — Methylalkaliblau [O.].

1876 Arbeiten von Emil Fischer und Otto Fischer über Triphenylmethanfarbstoffe. — Chrysoïdin (Witt). — Orange 1, 2, 3, 4 [P.]. — Alizarinsulfosäure (Liebermann, Ullrich).

1877 Methylenblau (Caro) [B.]. — Fuchsin S (Caro) [B.]. — Rothviolett S [B.]. — Säureviolett 2 B [B.]. — Echt-

gelb (Köhler, Grässler) [B.] [K.]. — α-Nitroalizarin (Perkin) [M.]. — Roccelline, Chrysoïne, Ponceaux [P.]. — Blauer Beizenfarbstoff aus Nitroanthrachinon (Ullrich).

1878 Echtroth A (Caro) [B.]. — Alizarinblau, Fabrikation [B.]. — Galleïn, Fabrikation [B.]. — Cöruleïn, Fabrikation [B.]. — Tropäolin OO. — Malachitgrün (Döbner) [A.]. — Ponceau G [M.]. — Ponceau R, 2 R, 3 R, 4 R [M.]. — Coccinin. — Symmetrische Dioxybenzoësäure (Barth und Senhofer) [M.]. — Bordeaux, Neucoccin (Baum) [M.]. — Orseilleersatz [P.].

1879 Naphtolgelb S (Caro) [B.]. — Lichtgrün S, Säuregrün [B.]. — Biebricher Scharlach (R. Nietzki) [K.]. — Anthrachryson (Barth und Senhofer) [M.]. — Echtbraun (Limpach) [M.]. — Neutralroth [C.]. — Neutralviolett [C.]. — Neublau [C.].

1880 Propiolsäure für Indigo (A. Baeyer) [B.]. — Orseilleroth [B.]. — Azofarbstoffe auf der Faser [H.]. — Metanilgelb (Hepp) [O.].

1881 Alizarinblau S (Brunck) [B.]. — Indophenol (Köchlin und Witt) [D. H.]. — Gallocyanin (H. Köchlin) [D. H.]. Ponceau 5 R (Limpach) [M.]. — Ponceau 6 R (Limpach) [M.]. — Croceïnscharlach 3 B, 3 B X (Frank) [By.] [K.].

1882 Blauschwarz B (Glaser) [B.]. — Chinolingelb (Jacobsen) [A.]. — Chinolinroth (Jacobsen) [A.]. — Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd (A. Baeyer und Drewsen). — Neutralblau [C.]. — Aethylenblau [O.].

1883 Phosgenfarbstoffe (Caro und Kern). — Krystallviolett [B.] [J.]. — Aethylviolett [B.] [J.]. — Victoriablau B [B.] [J.]. — Victoriablau 4 R [B.] [J.]. — Nachtblau [B.] [J.]. — Auramin [B.] [J.]. — Guineagrün [A.]. — Naphtolgrün [C.]. — Amethystviolett (Nietzki) [K.]. — Krystallponceau [C.]. — Brillantcroceïn [C.]. — Sonnengelb (Walter) [G.]

1884 Congo (P. Böttiger), erster substantiver Baumwollfarbstoff [A.]. — Pyrotin [D.]. — Chrysamin G, R (Frank) [By.]. Neusolidgrün [J.]. — Methylengrau (Ullrich) [M.] — Druckblau (Ullrich) [M.].

1885 Blaugrün S [B.]. — Säureviolett 7 B [B.]. — Alizarinmarron [B.]. — Tartrazin [B.] [J.]. — Säureviolett 7 B N (Fuchs und Hörmann) [M.]. — Naphtolschwarz [C.]. — Sudanmarken (Liebermann, Nietzki, Baeyer und Jäger) [A.]. — Wollschwarz (Schad) [A.]. — Benzopurpurin

4 B, 10 B (Duisberg) [By.]. — Sulfonazurin (Griess und Duisberg) [By.]. — Echtgrün (Hassenkamp) [By.]. — Muscarin [D. H.]. — Methylenblau nach dem Thiosulfatverfahren (Ullrich) [M.]. — Thioninblau (Ullrich) [M.].

1886 Alkaliviolett [B.] [J.]. — Acetinblau [B.]. — Galloflavin [B.]. — Anthracenbraun [B.]. — Brillantschwarz [B.]. — Säureviolett 7 B [J.]. — Alizarinroth 5 W S = Flavopurpurinsulfosäure [M.]. — Congocorinth R, G (Pfaff) [A.]. — Brillantcongo R, G (Pfaff und Krügener) [A.]. — Paraphenylenblau (Elsässer) [D.]. — Deltapurpurin 5 B (Duisberg u. Baeyer) [By.]. — Rosazurine (Hassenkamp und Duisberg) [By.]. — Benzazurin G, 3 G, R (Duisberg) [By.]. — Gentianin [G.]. — Methylengrün (Ullrich) [M.]. — Methylenviolett (Ullrich) [M.].

1887 Alizarinschwarz [B.]. — Alizarinschwarz S [B.]. — Violettschwarz [B.]. — Rhodamin B [B.] [J.]. — Benzoflavin [O.]. — Primulin [Green]. — Alizaringelb GG (Nietzki) [M.]. — Auramin aus Ammoniak und Methylphenylauramin (Fuchs und Heim) [M.]. — Diaminroth NO [C.]. — Diamingelb N [C.]. — Diaminblau 3 R [C.]. — Hessisch Purpur, Hessisch Brillant-Purpur, Hessisch Violett, Curcumin, Chrysophenin, Brillantgelb, Hessisch Gelb (Bender) [L.]. — Prune (Kern) [S.]. — Benzobraun (Herzberg) [By.]. — Apolloroth [G.]. — Rouge St. Denis [P.].

1888 Naphtylenroth [B.]. — Nilblau A [B.]. — Toluidinblau [B.]. — Azocarmin [B.]. — Baumwollgelb [B.]. — Salmroth [B.]. — Carbazolgelb [B.]. — Alizaringrün S [B.]. — Alizarinindigblau S [B.]. — Rhodamin B [B.] [J.]. — Patentblau (Herrmann) [M.]. — Rhodamin aus Fluoresceïnchlorid und Diäthylamin (Homolka und Bödeker) [M.]. — Nigrisin [P.]. — Naphtylaminschwarz [C.]. — Indazin [C.]. — Metaphenylenblau [C.]. — Chromin (Reinhardt) [K.]. — Mikadogoldgelb, Mikadogelb, Mikadoorange, Mikadobraun (Bender) [L.]. — Congobraun (Strassburger) [A.]. — Erika B (G. Schultz) [A.]. — Brillantpurpurin R (Pfaff und Borgmann) [A.]. — Benzoflavin Nr. 2 (Rudolph) [O.]. — Toluylenorange R, G (Friedländer, Rudolph und Priebs) [O.]. — Kresotingelb G, R (Rudolph und Priebs) [O.]. — Paraphenylenviolett (Elsässer) [D.]. — Thiochromogen (Green) [D.]. — Benzoschwarzblau G (Kahn und Lauch) [By.]. — Terracotta R [G.].

1889 Formaldehydsynthesen. — Alizaringelb C [B.]. — Alizaringelb A [B.]. — Säureviolett 4 BN [B.] [J.]. — Palatinscharlach [B.]. — Rhodamin G [B.] [J.]. — Alizarinorange [M.]. — β-Amidoflavopurpurin [M.]. — p-Nitranilinroth (Ullrich und von Gallois) [M.]. — Neufuchsin (Homolka) [M.]. — Echtsäureviolett (Bödecker) [M.]. — Chromviolett [G.]. — Auramin nach D. R.-P. 53614 [G.]. — Oriol [G.]. — Gallaminblau [G.]. — Thioflavin T [C.]. — Thioflavin S [C.]. — Diaminscharlach [C.]. — Diaminechtroth F [C.]. — Diaminbraun M [C.]. — Diaminblau 6 G [C.]. — Diaminviolett [C.]. — Diaminschwarz R [C.]. — Pyronin, Acridinroth (Bender) [L.]. — Neumetaminblau (Traumann) [L.]. — Brillantmetaminblau (Traumann) [L.]. — Kryst. Echtblau (Traumann) [L.]. — Echt Blauschwarz (Bender) [L.]. — Blauschwarzteig (Bender) [L.]. — Indanilblau (Bender) [L.]. — Acridingelb (Bender) [L.]. — Acridinorange (Bender) [L.]. — Neuacridinorange (Bender) [L.]. — Azingrün (Bender) [L.]. — Hessisch Braun (Bender) [L.]. — Congoorange R, G (Borgmann) [A.]. — Delphinblau (Hagenbuch) [S.]. — Alkaligelb R [D.]. — Alkalibraun R (Green) [D.]. — Thiazolgelb G (Pfitzinger) [By.]. — Victoriaschwarz (Ulrich und Duisberg) [By.]. — Azofuchsin (Ulrich und Duisberg) [By.]. — Diamantschwarz (Lauch und Krekeler) [By.]. — Clayton Gelb (Green und Evershed) [Cl. Co.]. — Clayton Tuchroth (Dreyfuss) (Green) [Cl. Co.]. — Phenylenschwarz [P.].

1890 Indigo aus Phenylglycocoll (Heumann). — Rosindulin (Hepp) [K.]. — Palatinroth [B.]. — Naphtylblau [B.]. — Rhodamin S [B.] [J.]. — Chromotrope (Kuzel) [M.] — Dianilblau (Steïnike) [M.]. — Ketonblau (Fuchs und Kees) [M.]. — Thiocarmin [C.]. — Formylviolett [C.]. — Neumethylenblau GG [C.]. — Diaminblau 3 B [C.]. — Diaminreinblau [C.]. — Diaminschwarz BH [C.]. — Oxydiaminschwarz [C.]. — Bordeaux (Bender) [L.]. — Capriblau (Bender) [L.]. — Caprigrün (Bender) [L.]. — Dioxin (Bender) [L.]. — Congoechtblau G, R (G. Schultz) [A.]. — Toluylenbraun R [O.]. — Toluylenblau B [O.]. — Geranine (Pfitzinger) [By.]. — [By.]. — Benzoblau 2 B, 3 B, BX, Benzoreinblau (Ulrich und Bammann) [By.]. — Chromblau (Runkel) [By.]. — Diamantgrün (Krekeler, Lauch, Ulrich) [By.]. — Alizarinbordeaux (R. E. Schmidt) [By.]. — Alizarincyanine

(R. E. Schmidt) [By.]. — Terracotta F [G.]. — Mimosa [G.]. — Polychromin B [G.]. — Säureviolett 6 B [G.].

1891 Baumwollbraun R [B.]. — Indoïnblau [B.]. — Anthracenblau WR, WB, WG, SWX, WX [B.]. — Säureviolett 6BN [B.] [J.]. — Nilblau 2B [B.]. — Rhodamin G [B.]. — Cyanin = Oxydationsproduct von Patentblau (Herrmann) [M.]. — Neumethylenblau N [C.]. — Cyanol [C.]. — Naphtolblauschwarz [C.]. — Diamingoldgelb [C.]. — Diaminbronze [C.]. — Diamingrün B [C.]. — Diamingrün G [C.]. — Akmebraun (Leonhardt) [L.]. — Toluylenblau R [O.]. — Lederbraun [O.]. — Toluylenbraun G [O.]. — Toluylenorange RR [O.]. — Azomauve B, R [O.]. — Walkgelb [D.]. — Chloramingelb (Pfitzinger) [By.]. — Benzoolive (Lauch, Ulrich, Duisberg) [By.]. — Echtsäureviolett 10 B (Hassenkamp) [By.]. — Diamantflavin (Kahn) [By.]. — Cölestinblau (Krekeler und Krais) [By.]. — Holländisch Gelb [P. L.].

1892 Alizarinschwarz = β-Chinolin des Flavopurpurins [M.]. — Indigosalz (E. Fischer und J. Oppermann) [K.]. — Alizaringranat = α-Amidoalizarin (Perkin) [M.]. — Victoriaviolett 4 BS. — Neuphosphin [C.]. — Tanninorange [C.]. — Cresylechtviolett (Bender) [L.]. — Metamingrau (Hallgarten) [L.]. — Cresylblau (Bender) [L.]. — Brillantcresylblau (Bender) [L.]. — Nyanzaschwarz (Diehl) [A.]. — Naphtazurin B, R [O.]. — Azoschwarzblau [O.]. — Naphtazinblau (Elsässer) [D.]. — Diazoblauschwarz (Ulrich u. Bammann) [By.]. — Diazoschwarz R (Ulrich und Bammann) [By.]. — Sulfocyanine (Ott) [By.]. — Alizarincyaninschwarz G (P. Tust) [By.]. — Oxyphenin (Hall und Moore) [Cl. Co.]. — Helvetia-Blau [G.]. — Directgelb (Hepp) [K.]. — Wollgrün S [B.] [J.]. — Anthracenroth [J.]. — Cochenilleersatz [J.].

1893 Rhodamin 6G [B.]. — Wollgrün S [B.]. — Nitrosaminroth [B.]. — Baumwollorange G [B.]. — Baumwollorange R [B.]. — Echtschwarz [B.]. — Indophor [B.]. — Oxaminviolett [B.]. — Victoriablau R [B.]. — Alizaringrün (Brasch) [M.]. — Diamidoanthrachrysondisulfosäure (Laubmann) [M.]. — Säurealizarinblau BB, GR (Laubmann) [M.]. — Säurealizaringrün G (Laubmann) [M.]. — Anthracensäureschwarz [C.]. — Diaminbordeaux [C.]. — Diaminrosa [C.]. — Diaminbrillantblau [C.]. — Diaminogen [C.]. — Diamintiefschwarz

[C.]. — Chicagoblau B, R (Möller) [A.]. — Columbiaschwarz R, B (Kirchhoff) [A.]. — Columbiagrün (Möller und Kirchhoff) [A.]. — Neufuchsin N [O.]. — Azocorinth [O.]. — Phenoflavin [O.]. — Naphtazurin BB [O.]. — Säureblau B, R [S.]. — Benzocyanin B, 3 B, R (Ulrich und Baumann) [By.]. — Diazobrillantschwarz (Ott) [By.]. — Brillantalizarinblau (Heymann) [By.]. — Nitrophenin [Cl. Co.]. — Chicagoorange [G.]. — Chrombraun [G.]. — Firnblau [J.]. — Rhodamin 6 G, 3 B [B] [J].

1894 Oxaminblau 3 R [B.]. — Oxaminroth [B.]. — Wollviolett S [B.]. — Thiazinroth [B.]. — Thiazinbraun [B.]. — Phenaminblau B [B.]. — Phenaminblau G [B.]. — Phenaminblau R [B.]. — Flavindulin [B.]. — Indulinscharlach [B.]. — Dianilschwarz (Schmidt und Ernst) [M.]. — Azophorroth (v. Gallois) [M.]. — Thiocatechin [P.]. — Directgelb T [J.]. — Victoriablau R [B.] [J.]. — Diaminblau B [C]. — Auramin G [J.]. — Naphtolbraun (Cantor) [L.]. — Chicagoblau 6 B (Möller) [A.]. — Columbiablau G, R (Möller) [A.]. — Chicagoblau 2 R, 4 R, RW (Möller) [A.]. — Sambesibraun G, 2 G (Prinz und Herzberg) [A.]. — Ursol D, P für Pelzfärberei (Erdmann) [A.]. — Neutoluylenbraun RR [O.]. — Indochromin, Indochromogen [S.]. — Sulfaminbraun A, B (Bürger und Ashworth) [D.]. — Directblauschwarz B (Herzberg) [By.]. — Diazoblau (Kahn) [By.]. — Türkisblau (Runkel) [By.]. — Brillantalizarincyanine (R. E. Schmidt) [By.]. — Cuba-Orange [P. L.]. — Patentphosphin [J.].

1895 Oxaminblau B [B.]. — Oxaminmarron [B.]. — Pyraminorange R [B.]. — Rheonin [B.]. — Säureviolett 3 BN [B.]. — Biebricher Patentschwarz (Rosenberg und Elbel) [K.]. — Blauschwarz (Elbel und Rosenberg) [K.]. — Azophosphin (König) [M.]. — Sulfoncarmin (Glyckherr) [L.]. — Hessisch Grau (Bender) [L.]. — Sambesischwarz B, F (Kirchhoff) [A.]. — Sambesiblau BX, RX (Seidler) [A.]. — Guineaviolett 4 B [A.]. — Chromechtgelb G (Nölting und Herzberg) [A.]. — Wollschwarz 4 B, 6 B (Möller und Oelschlägel) [A.]. — Thiocatechin S [P.]. — Toluylenschwarzblau B [O.]. — Alizaringrün G, B (Elsässer) [D.]. — Benzochromschwarz (Blank und Krekeler) [By.]. — Sulfonschwarz R (Kahn) [By.]. — Alizarinblauschwarz (R. E. Schmidt)

[By.]. — Chloropheningelb [Cl. Co.]. — Azogalleïn [G.]. — Azochromin [G.]. — Chromazonroth [G.]. — Cachou S [P.]. — Noir Vidal S [P.]. — Directindigoblau [J].

1896 Druckschwarz für Wolle [B.]. — Nigrophor [B.]. — Janusroth (König) [M.]. — Säureviolett 3 BN, 4 R (Rhodamingruppe) [J.] [B.]. — Anthracensäurebraun G, B [C.]. — Floridaroth (Bender) [L.]. — Eboliblau (Bender) [L.]. — Eboligrün (Bender) [L.]. — Domingogrün (Bender) [L.]. — Pegubraun (Bender) [L.]. — Walkbraun (Leonhardt) [L.]. — Sambesischwarz D (Kirchhoff) [A.]. — Columbiaschwarz FB (Clausius) [A.]. — Chromanilbraun GG, R (Kirchhoff) [A.]. — Toluylengelb [O.]. — Directindonblau R, Directschwarz V, Säureviolett [S.]. — Azocorallin, Uraniablau (Elsässer) [D.]. — Alizarin-Cyaningrün (R. E. Schmidt) [By.]. — Rhodulinroth, Rhodulinviolett, Brillantrhodulinroth (Reyher und Heymann) [By.]. — Kaligenschwarzbraun (Demuth) [By.]. — Rosophenin 4 B, 5 B, 10 B [Cl. Co.]. — Eriocyanin [G.]. — Diphenylblauschwarz [G.]. — Diphenylbraun [G.]. — Erioglaucin [G.]. — Setoglaucin [G.]. — Setocyanin [G.]. — Chromazonblau [G.]. — Diphenylechtschwarz [G.]. — Crumpsall Browns [Lev.]. — Biebricher Chromschwarz (Elbel und Rosenberg) [K.]. — Salicinroth G, R (Elbel und Rosenberg) [K.]. — Naphtaminblau 5 B, 3 B, 2 B, 3 R (Rosenberg u. Krecke) [K.]. — Naphtaminschwarz RE (Rosenberg und Krecke) [K.]. — Naphtaminindigo 2 G (Rosenberg und Krecke) [K.].

1897 Druckblau für Wolle [B.]. — Alizarinschwarz SRA [B.]. — Sorbinroth [B.]. — Indigo rein BASF [B.]. — Baumwollschwarz [B.]. — Palatinschwarz [B.]. — Neptungrün S [B.]. — Anthracenchromschwarz [C.]. — Indolblau (Bender) [L.]. — Toledoblau (Bender) [L.]. — Walkgrün (Bender) [L.]. — Walkgelb G (Leonhardt) [L.]. — Columbiabraun R (Kirchhoff) [A.]. — Chromanilschwarz B, F (Kirchhoff und Möller) [A.]. — Sambesischwarz B, R (Möller) [A.]. — Wolltiefschwarz 2 B, 3 B (Möller u. Oelschlägel) [A.]. — Toluylenschwarzblau R [O.]. — Toluylenroth [O.]. — Neutoluylenblau B, BB [O.]. — Trisulfonblau B, R, Trisulfonviolett, Melogenblau BH, Trisulfonbraun [S.]. — Alkalidunkelbraun G, V [D.]. — Alkalirothbraun 3 R [D.]. —

Brillantbenzoblau 6 B (Dressel, Kothe) [By.]. — Plutoschwarz G, R (Kahn u. Runkel) [By.]. — Benzochromschwarzblau (Blank und Krekeler) [By.]. — Benzonitrolbraun (Kahn) [By.]. — Sulfonsäureblau (Ulrich) [By]. — Säureviolett 4 B extra (Hassenkamp) [By.]. — Alizarinviridin (Thun) [By.]. — Curcuphenin [Cl. Co.]. — Diphenylindigoblau [G.]. — Diphenylechtgelb [G.]. — Diphenylcitronin [G.]. — Vert sulfo BB [P]. — Coomassieblau, Coomassieschwarz [Lev]. — Biebricher Säureblau (J. Opermann) [K.].

1898 Alizarindunkelgrün [B.]. — Kryogenblau [B.]. — Kryogenbraun [B.]. — Anthrachinonschwarz [B.]. — Resoflavin [B.]. — Gelb R [B.]. — Gelb G [B.]. — Dianilgelb = Primulin + Acetessigäther (Scholl) [M.]. — Nitrosoblau = Nitrosodimethylanilin + Resorcin (Ullrich) [M.]. — Immedialschwarz [C.]. — Pyraldin (Traumann) [L.]. — Homophosphin (Bender) [L.]. — Domingoviolettschwarz (Glyckherr) [L.]. — Domingochromschwarz (Leonhardt) [L.]. — Domingoblauschwarz (Leonhardt) [L.]. — Euxosin (Leonhardt) [L.]. — Columbiaschwarz FF extra (Clausius und Seidler) [A.]. — Wollblau 2 B, R (Herzberg) [A.]. — Säurefuchsin S [O.]. — Alizaringelb G [S.]. — Baumwollbraun [D.]. — Baumwollschwarz [D.]. — Naphtazinmarineblau [D.]. — Benzodunkelgrün (Kahn) [By.]. — Directtiefschwarz E, RW (Kahn) [By.]. — Framblau (Ott und Kröber) [By.]. — Neupatentblau B, 4 B, GA (Nastvogel) [By.]. — Alizarinsaphirol (R. E. Schmidt) [By.]. — Stilbengelb G, 6 G [Cl. Co.]. — Stilbenorange [Cl. Co.]. — Pyramidolbraun [P. L.]. — Isodiphenylschwarz [G.]. — Polyphenylschwarz [G.]. — Naphtaminbraun 2 B (Rosenberg) [K.]. — Naphtaminbraun RE (Rosenberg und Kreeke) [K]. — Naphtaminbraun 2 G (Rosenberg und Helmert) [K.]. — Naphtaminschwarz 2 G (Rosenberg) [K]. — Biebricher Säureroth G, B, 2 B (Elbel) [K.]. — Chrompatentgrün A (Elbel) [K.]. — Chrompatentgrün N (Elbel und Rosenberg) [K.]. — Naphtamintiefblau (Rosenberg) [K.]. — Aethylenblau [J.]. — Carbidschwarz [J.].

1899 Pyraminorange 3 G [B.]. — Palatinchromschwarz [B.]. — Palatinchrombraun [B.]. — Echtrubin (Cantor) [L.]. — Sulfogen (Hallgarten) [L.]. — Aliphatschwarz (Leonhardt) [L.]. — Typolschwarz (Leonhardt) [L.]. — Nerol B, 2 B, Nerolblauschwarz (Herzberg) [A.]. —

Diphenblau B, R (Herzberg und Heimann) [A.]. — Sambesi-Indigoblau R (Geldermann) [A.]. — Erieblau BX (Kirchhoff) [A]. — Triazoblau RR [O.]. — Halbwollschwarz B, T [O.]. — Toluylenschwarz G [O.]. — Chloramingrün, Chloraminblau, Chloraminschwarz [S.]. — Alkaligelb G [D.]. — Noir St. Denis [P.]. — Diazoindigblau M (Israel und Kothe) [By.]. — Katigengelbbraun (Demuth) [By.]. — Katigenolive (Göbel) [By.]. — Wollblau N extra (Nastvogel und Hausdörfer) [By.]. — Säureanthracenbraun (Ott) [By.]. — Alizarin-Heliotrop (R. E. Schmidt) [By.]. — Rosophenin-Geranin [Cl. Co.]. — Clayton-Echtschwarz [Cl. Co.]. — Clayton-Echtgrau [Cl. Co.]. — Diphenylorange [G.]. — Diphenylchrysoïn [G.]. — Diphenylcatechin [G.]. — Diphenylgrün [G.]. — Naphtamingrün B (Rosenberg und Krecke) [K.]. — Naphtamintiefschwarz (Elbel und Oppermann) [K.]. — Biebricher Halbwollschwarz (Elbel) [K.]. — Sulfanilinschwarz G, B (Elbel u. Rosenberg) [K.]. — Sulfanilinbraun (Seidel) [K.]. — Cupranilbraun G, R, B [J.]. — Victoriablau RR [J.]. — Säurerhodamin R, RR, RRR [B] [J]. — Chlorantingelb TT, TG [J.]. — Chlorantinbraun [J.]. — Chlorantinlila [J.]. — Chlorantinblau [J.]. — Indigenblau [J.].

1900 Domingoechtroth (Cantor) [L.]. — Triazolblau RB [O.]. — Echtsulfonviolett 4R, 5BS, Brillantsulfonroth, Säureblau G, Chromazurin S [S.]. — Neutralblau für Wolle [B.]. — Grundirschwarz 4B für Baumwolle [B.]. — Halbwollschwarz 4B [B]. — Eclipsschwarz B [G.]. — Indigenschwarz [J.]. — Pyrogenbraun [J.]. — Pyrogenschwarz [J.]. — Pyrogengelb [J.]. — Pyrogenblau [J.]. — Pyrogengrün [J.].

Zusammenhang zwischen Constitution und Farbe[1]).

Wegen des grossen praktischen und wissenschaftlichen Interesses, welches die künstlichen organischen, aus dem Steinkohlentheer dargestellten Farbstoffe besitzen, ist es nicht auffallend, dass die Wissenschaft sich stets mit Vorliebe mit diesen Substanzen be-

[1]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Aufl. Berlin, J. Springer, 1897. Armstrong, Jahrb. d. Chemie (1892) 2, 429; (1894) 4, 500. R. Meyer, Naturw. Rundsch. 13, 479, 495, 505.

schäftigt hat und besonders bemüht gewesen ist, die chemische Constitution derselben zu ergründen. Die Kenntniss der letzteren ist nämlich nicht allein von theoretischem Interesse, sondern auch von hervorragender praktischer Bedeutung. Denn sie setzt uns in die Lage, die Beziehungen zu studiren, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung einerseits und der Farbe resp. dem Färbevermögen der Farbstoffe andererseits bestehen, und befähigt uns, auf Grund der so erlangten Kenntnisse, neue Farbstoffe zu erzeugen, welche ganz bestimmte, von uns gewünschte Eigenschaften besitzen sollen.

Um dieses näher zu erläutern, mögen hier einige Worte über den Zusammenhang, welcher zwischen der Farbe der organischen Substanzen und deren Constitution besteht, gesagt sein, so weit uns derselbe bekannt ist.

Die Kohlenwasserstoffe und deren Derivate zeigen ein charakteristisches Verhalten gegen das Sonnenlicht, insofern die einen sämmtliche Lichtstrahlen desselben gleichmässig hindurchlassen oder gleich gut zerstreuen, die anderen hingegen gewisse Lichtstrahlen absorbiren und die übrigen durchlassen und reflectiren. Man bezeichnet die ersten Körper als farblose, wenn sie durchsichtig, als weisse, wenn sie undurchsichtig sind, die anderen als gefärbte. Nicht immer ist bei der letzteren Art von Stoffen, falls dieselben durchsichtig sind, die Farbe der durchgehenden Strahlen (die Durchgangsfarbe) gleich der Farbe der reflectirten Strahlen, der Oberflächenfarbe (Flächenschimmer). In vielen Fällen sind die Durchgangsfarbe des in Lösung befindlichen und die Oberflächenfarbe des festen Körpers complementär, z. B. beim Fuchsin. Die Durchgangsfarbe variirt zuweilen sehr mit der Dicke der durchstrahlten Schicht (Dichromasie, Dichroismus), und manche Lösungen zeigen ausserdem noch Fluorescenz des Lichtes.

Da nun die Glieder einzelner Gruppen der organischen Substanzen, z. B. die Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc., unter sich ein gleiches, von den Gliedern anderer Gruppen aber verschiedenes Verhalten gegen das Licht zeigen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Verhalten mit der Constitution der Körper in engem Zusammenhange steht und von der letzteren abhängig ist.

Ueber diese Beziehungen zwischen chemischer Constitution und Farbe der organischen Körper liegen nun folgende Beobachtungen und auf Grund derselben angestellte Betrachtungen vor.

Gräbe und Liebermann[1]) machten im Jahre 1868 darauf

---

[1]) Ber. (1868) 1. 106.

aufmerksam, dass alle farbigen organischen Substanzen bei der Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi in farblose Verbindungen übergehen. Hierbei wird entweder direct Wasserstoff aufgenommen, ohne dass dabei andere Elemente aus dem Molecül austreten, oder es wird, wie bei den Nitro- und Nitrosokörpern, Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt. Diejenigen gefärbten Substanzen, zu welchen sich Wasserstoff einfach addirt, müssen entweder ungesättigte Valenzen enthalten, oder es sind in ihnen irgend welche Atome in einer innigeren Lagerung vorhanden, als zum Zusammenhange im Molecül nothwendig ist. Umgekehrt können dann farblose Reductionsproducte durch Oxydation (Wegnahme von Wasserstoff) öfters wieder in gefärbte Körper verwandelt werden. Als Beispiele führen die genannten Forscher unter anderen folgende an. Die gefärbten Chinone gehen bei der Reduction in die farblosen Hydrochinone über, indem die beiden Sauerstoffatome (nach der damaligen Anschauung über die Constitution des Chinons) aus einander gerissen und die frei werdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} |1|O \\ |4|O \end{array}\!\!> \qquad\qquad C_6H_4 \begin{array}{l} |1|OH \\ |4|OH \end{array}$$

(Benzochinon) (Hydrochinon).

Da nun auch dann farblose Verbindungen entstehen, wenn man Aethyl oder Acetyl mit den beiden Sauerstoffatomen verbindet, so folgt daraus offenbar, dass das Verbundensein der Sauerstoffatome unter sich im Zusammenhange mit der Färbung der Chinone steht, dass es diese bedingt. In derselben Weise, wie die Sauerstoffatome im Chinon, verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen. Aus dem farblosen Triamidophenol entsteht bei der Oxydation das blaugefärbte Diamidochinonimid, aus dem farblosen Hydrazobenzol das gelbrothe Azobenzol:

$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \qquad\qquad C_6H_2 \begin{cases} O \\ NH \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

(Triamidophenol) (Diamidochinonimid)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . NH \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5 . NH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 . N\diagdown \\ \qquad\quad\;\, |\;\;> \\ C_6H_5 . N\diagup \end{array}$$

(Hydrazobenzol) (Azobenzol).

Ganz analoge Beziehungen zwischen Constitution und Farbe finden sich bei dem Rosanilin und Indigblau und deren Leukoderivaten.

Nach Gräbe und Liebermann sind es vorzugsweise die Sauerstoff- oder Stickstoffatome, durch deren dichtere Aneinanderlagerung die Färbung organischer Körper bedingt wird. Dieses zeigt sich auch bei den meistens etwas gelblich gefärbten Nitrokörpern, bei welchen gleichzeitig Atome von beiden Elementen sich in engerer Lagerung befinden. Wird der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, so entstehen die farblosen Amidoverbindungen.

Diesen von Gräbe und Liebermann im Jahre 1868 besprochenen Gesetzmässigkeiten tragen auch unsere heutigen Anschauungen über die Constitution der oben erwähnten Körper Rechnung. Wir betrachten jetzt das Fuchsin und seine farbigen Derivate, sowie die anderen vom Triphenylmethan abstammenden gefärbten Körper, das Fluoresceïn, Eosin, die Rosolsäure, das Galleïn etc., als Substanzen, deren Atome eine innigere Lagerung als die der Reductionsproducte (Leukoderivate) besitzen. Wir sehen sie nämlich nach den Anschauungen von Emil und Otto Fischer als die inneren Anhydride[1]) von Amido-, Oxy- und Oxycarboxylderivaten des Triphenylcarbinols:

$$C(OH)\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases},$$

an, während die entsprechenden Leukoverbindungen aus den — nicht condensirten — Amidoderivaten, Oxyderivaten und Oxycarboxylderivaten des Triphenylmethans:

$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases},$$

bestehen. Man hat demnach folgende typische Formeln, in welchen der Einfachheit halber die Radicale der Benzolreste durch R ersetzt sein mögen:

$$C\begin{cases} R.NH_2 \\ R.NH_2 \\ R.NH.HCl \end{cases}$$

(salzs. *p*-Fuchsin)

$$C\begin{cases} R.OH \\ R.OH \\ R.O \end{cases}$$

(Rosolsäure)

$$C\begin{cases} R(OH) \\ R(OH) \\ R.CO.O \end{cases} \quad O$$

(Fluoresceïn)

$$CH\begin{cases} R.NH_2 \\ R.NH_2 \\ R.NH_2.HCl \end{cases}$$

(salzs. *p*-Leukanilin)

$$CH\begin{cases} R.OH \\ R.OH \\ R.OH \end{cases}$$

(Leukorosolsäure)

$$CH\begin{cases} R(OH)_2 \\ R(OH)_2 \\ R.CO.OH \end{cases}$$

(Tetraoxytriphenylmethancarbonsäure).

[1]) Ob die hier gegebenen Constitutionsformeln richtig sind, kann man allerdings nicht entscheiden, da die Moleculargrösse der betreffenden Farbstoffe nicht festgestellt wurde.

Auch gemäss der neueren Anschauung von R. Nietzki, welcher die obigen Farbstoffe auf den Chinontypus bezieht, wobei das Chinon als Doppelketon:

```
      C  O
    /   \
  HC     CH
   ||     ||
  HC     CH
    \   /
      C  O
```

aufgefasst wird, haben die Atome der gefärbten Körper Fuchsin, Rosolsäure, Fluoresceïn etc. eine engere Lagerung als die der farblosen Leukoderivate.

Ferner ist noch besonders hervorzuheben, dass von den organischen Verbindungen vorzugsweise die hochmolecularen, kohlenstoffreichen aromatischen Substanzen zur Bildung von farbigen Substanzen befähigt sind, während das Auftreten von Farben bei Fettkörpern (z. B. Murexid, Canarin) zu den grössten Seltenheiten gehört.

Daher bilden auch fast nur aromatische Körper das Ausgangsmaterial für die künstlichen organischen Farbstoffe und ist daher der Steinkohlentheer, welcher reich an aromatischen Verbindungen ist, für diesen Zweck besonders werthvoll.

Naphtalinderivate haben eine tiefere Farbe als die entsprechenden Benzolderivate, und Anthracenderivate eine tiefere Farbe als die analogen Naphtalinderivate.

Was nun die Beziehungen der in den organischen Substanzen vorhandenen Gruppen (OH, NH_2, NO_2, —N=N—, SO_3H CO_2H etc.) zu der Farbe der Körper anbetrifft, so hat O. N. Witt[1]) vor längerer Zeit auf dieselben aufmerksam gemacht und darüber Betrachtungen angestellt.

Unter Zugrundelegung derselben ergiebt sich Folgendes:

Die Kohlenwasserstoffe sind mit wenigen Ausnahmen wie Dibiphenylenäthan:

```
C6H4\          /C6H4
 |    >C — C<    |
C6H4/          \C6H4
```

farblos und durchsichtig oder weiss.

Treten an Stelle von Wasserstoffatomen Chlor, Brom, Jod, Hydroxylgruppen, Amidogruppen oder Carboxylgruppen ein, so sind die so entstandenen Derivate ebenfalls farblos resp. weiss. Der Eintritt von Nitrogruppen, Nitrosogruppen, Azoxy-, Azogruppen bewirkt,

---

[1]) Ber. (1876) 9. 522; (1888) 21. 325. Chem.-Ztg. (1880) 4. 422.

dass die erhaltenen Derivate gelblich und röthlichgelb gefärbt sind (Nitrobenzol, Azobenzol). Auch Doppelketone (Chinon, Anthrachinon) sind gelblich. Sind nun diese färbenden Gruppen, zu welchen noch einige andere complicirtere treten und welche nach dem Vorgange von O. N. Witt als chromophore Gruppen (Chromophore) bezeichnet werden, mit anderen Gruppen combinirt, z. B. NO_2 mit NH_2 oder NO_2 mit OH combinirt, so treten weit intensivere Färbungen auf, welche besonders in den Salzen dieser Combinationen hervortreten.

Für jede Classe von farbigen Substanzen und demgemäss auch für die Farbstoffe sind nun diese chromophoren Gruppen charakteristisch, so dass man, wie R. Nietzki es zuerst gethan, die Farbstoffe rationeller Weise nach den in ihnen vorhandenen Chromophoren eintheilt.

Daher unterscheidet man Nitrofarbstoffe, welche als Chromophor die Nitrogruppe NO_2, Azoxy- und Azofarbstoffe, welche die Gruppen $-\underset{\diagdown O \diagup}{N-N}-$ und $-N{=}N-$ enthalten.

Für die Pyronine und Eosine ist der Pyronring:

für die Azine der Azinring:

für die Oxazine der Oxazinring:

der Chromophor etc.

Diese Beziehungen zwischen Constitution und Farbe treten auch bei der Untersuchung der Absorptionsspectra von gefärbten organischen Körpern in Erscheinung [1].

---

[1] Krüss u. Oeconomides, Ber. (1883) **16**, 2051. Krüss, Ber. (1885) **18**, 1426. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. (1886) **19**, 2327; Landauer, Ber. (1881) **14**, 391. Stebbins, Am. Chem. Soc. (1884) **6**, 117, 149. H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, 2. Auflage.

Die Beobachtungen über die Absorptionsspectren wässeriger Lösungen von Azofarbstoffen haben bisher noch nicht zur Auffindung einer Gesetzmässigkeit geführt.

Ausserdem ist auf die Beziehungen von chemischer Constitution und Fluorescenz der Substanzen aufmerksam gemacht worden.

In wie weit die Fluorescenz von Anthracenderivaten mit der Constitutution derselben zusammenhängt, hat Liebermann[1]) durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt. Danach fluoresciren diejenigen Derivate, in denen die beide Benzolreste verbindende Zweikohlenstoffgruppe die Constitution $<\substack{CM \\ CM}>$ besitzt (wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet), während diejenigen Derivate, in denen die Doppelketongruppe $<\substack{CO \\ CO}>$ oder die ihr beim Phenylanthracen entsprechende Gruppe:

$$<\substack{C(OH)\diagup C_6H_5 \\ CO}>$$

enthalten ist, keine Fluorescenz zeigen.

Später hat namentlich R. Meyer[2]) den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Fluorescenzvermögen ausführlich erörtert. Danach ergeben sich folgende Resultate:

1. Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Molecül veranlasst, welche als Fluorophore bezeichnet werden können. Solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyklische Ringe, so wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin-, Thiazinring, wie die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe:

Pyronring | Azinring | Oxazinring

Thiazinring | inn. Anthracenring | inn. Acridinring

2. Das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein ruft die Fluorescenz noch nicht hervor, es ist vielmehr erforderlich, dass diese Gruppen zwischen anderen, dichteren Atomcomplexen, z. B. zwischen Benzolkernen, gelagert sind.

3. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert, meist erfährt sie durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomcomplexe

---

Berlin (R. Oppenheim) 1889. J. Formanek, Spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe, Berlin (J. Springer) 1900. M. Schütze, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Verbindungen. Zeitschr. phys. Chem. IX, 2. C. Grebe, Ueber Azofarbenspectra. Inauguraldissertation (Erlangen) 1892. — [1]) Ber. (1880) 13, 913. — [2]) Jahrb. d. Chemie (1887) 7, 13.

an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Molecüls eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung, eventuell wird sie dadurch vollkommen vernichtet. Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substituenten ab.

4. Besonders charakteristisch ist der Einfluss der Isomeren. Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituirenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanz zur Geltung, während sie durch den Eintritt der Substituenten in andere Stellungen bedeutend geschwächt oder vollkommen aufgehoben werden kann.

5. Von Einfluss ist ferner das Lösungsmittel: eine und dieselbe Substanz fluorescirt in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluorescenz flüssiger Lösungen kann die Ionisirung mitspielen, in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen.

R. Meyer macht ferner darauf aufmerksam, dass bei Verbindungen, welche gleichzeitig Farbe und Fluorescenz besitzen, die chromophoren und die fluorophoren Atomgruppen nicht etwa zusammenfallen. So ist beim Fluoresceïn:

$C_6H_4 . COOH$

C

HO O O

die chinoide Kohlenstoff-Sauerstoffgruppe der Chromophor, der Pyronring der Fluorophor. Die früher von manchen Physikern vertretene Ansicht, die Fluorescenz sei der Beginn der Farbe, findet also auch in der Constitution fluorescirender Farbstoffe keine Stütze.

Gefärbte Körper und Farbstoffe.

Jeder gefärbte Körper kann natürlich zum Färben benutzt werden und wird dadurch zum Farbstoff, wenn es sich nur um ein Anstreichen eines Gegenstandes mit Lösungen oder Vertheilungen des gefärbten Körpers in Leimlösung, Oelen, Spirituslacken etc. handelt, wie letzteres bei der Anwendung von Mineralfarben geschieht. Für die praktische Anwendung kommen aber rationeller Weise nur solche organische farbige Körper in Betracht, welche eine genügend intensive Farbe liefern, einen angemessenen Preis, eine bequeme Anwendungsart und für den bestimmten Zweck eine genügende Echtheit besitzen, wobei die grösste Anzahl aller bekannten farbigen, organischen Substanzen als werthlos ausscheidet.

Eintheilung der Farbstoffe.

Die Classificirung der künstlichen organischen Farbstoffe kann von den verschiedensten Gesichtspunkten aus geschehen. Früher theilte man sie entweder nach der Farbe in blaue, gelbe etc. oder

nach den Ausgangsmaterialien ein und sprach im letzteren Falle von Anilinfarbstoffen, Phenolfarbstoffen, Naphtalinfarbstoffen und Anthracenfarbstoffen. In Bezug auf ihre Verwerthung unterscheidet man Baumwollfarbstoffe, Wollfarbstoffe, Seidefarbstoffe, Lederfarbstoffe etc. Eine mehr wissenschaftliche Eintheilung war die nach der Constitution, wobei der betreffende Farbstoff auf den dazu gehörenden Kohlenwasserstoff bezogen wurde. Man hatte danach Benzolfarbstoffe (z. B. Pikrinsäure), Toluolfarbstoffe (z. B. Victoriagelb), Triphenylmethanfarbstoffe (Fuchsin, Rosolsäure, Eosin), Naphtalinfarbstoffe und Anthracenfarbstoffe. Rationeller ist es, die Farbstoffe nach den sie charakterisirenden chromophoren Atomgruppen zu classificiren und sind in den folgenden Blättern sie daher eingetheilt in Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe u. s. w. Innerhalb dieser einzelnen Classen sind die einzelnen Individuen dann wieder in systematischer Weise gruppirt.

Anwendung der Farbstoffe.

Die technisch brauchbaren künstlichen organischen Farbstoffe werden — ausgenommen als Schmelzfarben in der Glas- und Porcellanmalerei — zu allen Zwecken verwendet, zu welchen Farbstoffe überhaupt dienen können. Sie werden vorzugsweise verwendet zum Färben und Bedrucken von Garnen und Geweben aller Art, dann zum Färben von Leder, Holz, Stroh, Papier, Knochen, Federn, Wachs, Butter, Steinnüssen, Spirituslacken, Säften, zur Darstellung von Körperfarben, Tinten, farbigen Stiften, in der Medicin, Mikroskopie und zu vielen anderen Zwecken.

Beschränkt ist ihre Anwendung in der Malerei wegen ihrer ungenügenden Lichtechtheit. Ob ein Farbstoff für einen bestimmten Zweck verwendungsfähig ist oder nicht, richtet sich nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche von seiner Construction abhängig sind.

Nach O. N. Witt müssen bestimmte Gruppen in einem Körper vorkommen, um ihn für Zwecke der Färberei zum Farbstoff zu machen. Er bezeichnet diejenigen Substanzen, welche fähig sind, gefärbte Körper resp. Farbstoffe zu liefern, als Chromogene. In diesen ist eine Gruppe, Chromophor (s. S. 22) genannt, vorhanden, welche durch Hinzutritt einer salzbildenden Gruppe das Chromogen zu einem Farbstoff macht. Ein solcher Chromophor ist nach Witt z. B. die Nitrogruppe. Sie vermag jeden Kohlenwasserstoff zum Chromogen umzugestalten. Ein Gleiches thun die Azo-, die Keto- und einige andere Gruppen. Das so erhaltene Chromogen wird aber erst gefärbt, resp. ein Farbstoff, sobald eine salzbildende Gruppe hinzutritt. Jedoch sind nicht alle salzbildenden Gruppen hierzu geeignet, sondern nur diejenigen, deren Vorhandensein und Stellung eine chinoide Tautomerie zu-

läfst [1]). Ungeeignet sind z. B. die Sulfogruppe: SO_3H, oder die Ammoniumhydroxydgruppe: $NH_3 . OH$. Tritt jedoch in einen Nitrokörper oder eine Azoverbindung eine Amidogruppe: NH_2, oder eine Hydroxylgruppe: OH (auxochrome Gruppen), ein, so entsteht aus dem Chromogen ein Farbstoff.

Färberei und Zeugdruck.

Diese beiden Zweige der Technik beschäftigen sich damit, Farbstoffe auf Spinnfasern und die daraus gefertigten Gespinnste und Gewebe, Leder, Papier etc., aufzutragen und zu befestigen, um sie in gefärbte Garne oder Gewebe, gefärbtes Leder, Papier etc. umzuwandeln. Die Zeugdruckerei ist nur ein wichtiger Theil der Färberei im Allgemeinen, sie ist eine örtliche Färberei, bei welcher ein Gewebe nicht durchweg, sondern nur an bestimmten Stellen mit Farbe versehen werden soll. Was die Art des Färbens oder Druckens mit den künstlichen organischen Farbstoffen anbetrifft, so ist dieselbe von der Natur der Farbstoffe und der zu färbenden Fasern abhängig. Die Gesetze, welche bei den Operationen der Färberei obwalten, die Gründe, aus welchen die verschiedenen Farbstoffe überhaupt oder in bestimmten Nüancen färben, oder sich nur mit gewissen Arten von Fasern verbinden, sind uns so gut wie unbekannt. Es lassen sich jedoch einige Beziehungen, welche zwischen der Constitution der Farbstoffe oder der Art der Fasern einerseits und dem Färbevermögen organischer Körper andererseits bestehen, nicht verkennen.

In Bezug auf das Vorhandensein oder die Abwesenheit von salzbildenden Gruppen theilt man die Farbstoffe auch bisweilen in saure, basische und neutrale oder indifferente ein. Unter den ersteren versteht man die Salze von Farbsäuren, unter den basischen die Salze von Farbbasen und unter den letzteren solche, welche, wie z. B. der Indigo, weder sauren noch basischen Charakter haben.

Die wichtigsten Spinnfasern [2]), welche gefärbt werden, sind Seide, Wolle, Baumwolle, Flachs (Leinenfaser), Hanf und Jute. Die

---

[1]) Vergl. über Beziehungen von Constitution zum Farbstoffcharakter organischer Verbindungen, besonders R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, Einleitung. — [2]) Näheres vergl. Bolley, Die Spinnfasern etc. Braunschweig (Friedr. Vieweg u. Sohn). Bolley, Chemisch-technische Untersuchungen. Leipzig (A. Felix). Pinchon, Zeitschr. f. anal. Chemie (1874), **13**, 341. J. J. Hummel, The dyeing of textile fabrics (London, Paris, New-York und Melbourne 1885). Fr. v. Hohnel, Beiträge zur technischen Rohstofflehre, Dingl. **240**, 388; (1882) **246**, 465; (1884) **251**, 273. Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, Wien (Hartleben) 1887. Nölting u. Witt, Chem. Ztg. ([illegible]) **2**, 17, 30. O. N. Witt, Chemische Technologie der Gespinnstfasern. Braunschweig (Friedr. Vieweg u. Sohn) 1888 bis 1891; Knecht, Rawson u. Loewenthal, Handbuch der Färberei der Spinnfasern.

beiden ersteren sind thierischen Ursprungs und stickstoffhaltig, die anderen stammen von Pflanzen, sind stickstofffrei und enthalten Cellulose.

Was nun das Färben der genannten Spinnfasern mit den künstlichen organischen Farbstoffen anbetrifft, so kann man im Allgemeinen sagen, dass Wolle und Seide (wie auch andere Thierstoffe, z. B. Federn, Horn) in ähnlicher Weise behandelt und mit denselben Farbstoffen gefärbt werden können, während man bei den Pflanzenfasern öfters andere Farbstoffe gebraucht und auch in ganz anderer Weise operirt.

Es giebt Farbstoffe, welche aus ihren Lösungen direct von der Faser aufgenommen werden und sich mit ihr derart verbinden, dass sie beim Waschen nicht entfernt werden können. Derartige Farbstoffe bezeichnet man nach Bancroft als substantive. Hierzu gehören z. B. die Fuchsine und deren Derivate, welche in Bezug auf die thierischen Fasern sich als substantive Farbstoffe verhalten. Aller Wahrscheinlichkeit nach spielt hierbei die Faser die Rolle einer Säure[1]), welche das betreffende Fuchsin etc. zerlegt und sich mit der Farbbase zu einer gefärbten salzartigen Verbindung vereinigt. In anderen Fällen, z. B. beim Färben von Wolle oder Seide mit sauren Azofarbstoffen, z. B. Ponceaux, verhält sich die Faser wie eine Base. Sie ist jedoch nicht im Stande, den Farbstoff ohne Weiteres zu zerlegen, sondern sie vereinigt sich nur dann mit der Farbsäure, wenn man die letztere durch eine starke Säure in Freiheit setzt. Man bedient sich hierzu der Schwefelsäure oder besser des die Faser weniger angreifenden sauren schwefelsauren Natrons, welches unter dem Namen Weinsteinpräparat in den Handel kommt. An Stelle dieses Salzes wendet man häufig Glaubersalz und Schwefelsäure an.

---

[1]) H. Griesbach [Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik (1886) 3, 358—385] führt die Tinction thierischer Gewebe darauf zurück, dass die letzteren den Farbstofflösungen gegenüber je nach ihrer Beschaffenheit die Rolle einer Base oder Säure spielen. Vgl. Knecht, Ber. (1888) 21, 1556. Dagegen nimmt M. C. Dekhuyzen (Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1886, Nr. 51 und 52) bei der Mehrheit der Tinctionen nur die Bildung molecularer, also physikalischer Verbindungen an. Nach ihm ist die Tinction ein besonderer Fall der Anziehung, welche gewisse feste Körper von schwammigem Bau und daher grosser absorbirender Oberfläche auf gelöste ausüben. Die organisirten quellbaren Körper theilen das Absorptionsvermögen mit anderen Celloiden (Schleim, Seide), aber auch mit Thierkohle und flockigen Niederschlägen in statu nascendi. O. N. Witt (Lehne's Färberztg. 1890/91, S. 1) vergleicht die Färbungen der Fasern mit erstarrten Lösungen gefärbter Glasflüsse. Alle drei Theorien dürften nicht im Allgemeinen, sondern nur in einzelnen Fällen richtig sein.

Dafür, dass bei dem Färben mit substantiven Farbstoffen die letzteren von der thierischen Faser nicht allein durch Flächenanziehung festgehalten werden, sondern mit Bestandtheilen der Wolle, Seide etc. eine chemische Verbindung eingehen, spricht der von Jacquemin angegebene Versuch, nach welchem Seide und Wolle einer mit Ammoniak entfärbten Fuchsinlösung den Farbstoff entziehen und sich roth färben.

In Bezug auf die genannten Farbstoffe verhalten sich Federn, Haare, Leder, Horn, Knochen, Eiweissstoffe ganz in derselben Weise, wie Wolle und Seide und werden entweder direct oder auf Zusatz von Schwefelsäure bleibend gefärbt. Dagegen verbindet sich die Pflanzenfaser nicht ohne Weiteres mit den oben genannten Farbstoffen, sondern muss zunächst durch Imprägnation mit fremden, sich mit Farbstoffen vereinigenden Stoffen präparirt werden, ehe sie der Ausfärbung unterzogen werden kann. Derartige Stoffe bezeichnet man als Beizen oder Fixationsmittel. Farbstoffe, welche sich nicht mit der Faser direct, sondern erst nach der Beizung derselben vereinigen, nennt man adjective Farbstoffe.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, kann sich nun ein Farbstoff, z. B. das Fuchsin, gegen Wolle und Seide als substantiv, gegen Baumwolle als adjectiv verhalten. Andererseits giebt es Farbstoffe, welche sich gerade in Bezug auf die Pflanzenfasern als substantive Farbstoffe erweisen. Hierzu gehören in erster Linie die Azofarbstoffe aus Benzidin und dessen Homologen und Derivaten, wobei die Farbstoffe direct als Natronsalze von der Faser fixirt werden.

In den meisten Fällen gehen die Beizen mit den adjectiven Farbstoffen chemische Verbindungen ein, welche unlöslich sind und auf oder in den Zellen der Fasern haften.

Baumwolle wird öfters vor dem Färben mit basischen Farbstoffen durch Tannin, Sumach und andere Gerbsäure enthaltende Materialien gebeizt. Beim Färben entsteht dann auf der Faser das unlösliche gerbsaure Salz der Farbbase, z. B. gerbsaures Rosanilin. Häufiger wendet man jetzt Tannin in Combination mit Brechweinstein oder Leim an, welche hiermit unlösliche, auf der Faser fest haftende Verbindungen eingehen, welche sich mit den Farbstoffen vereinigen. Aus diesem Grunde lässt sich Jute, deren Faser eine gerbsäureähnliche Substanz enthält, direct mit Fuchsin und ähnlichen Substanzen färben.

Wie bereits oben erwähnt, fixiren die Eiweissstoffe die Farbstoffe in ganz analoger Weise, wie die thierischen Fasern. Man kann daher Pflanzenfasern mit einer dünnen Schicht von Albumin überziehen (animalisiren), wodurch sie die Eigenschaft erhalten, durch basische Farbstoffe gefärbt zu werden.

In anderen Fällen zieht man Baumwolle zunächst durch eine Lösung von Wasserglas, dann durch verdünnte Salzsäure, und erzeugt so auf der Faser Kieselsäure[1]), welche dann mit basischen Farbstoffen unlösliche Salze liefert. Dieses Verfahren wird heute aber kaum mehr angewendet.

Imprägnirt man die Pflanzenfaser mit Metallsalzen, welche mit Farbstoffen unlösliche gefärbte metallhaltige Verbindungen (Lacke) eingehen, so kann man durch nachheriges Behandeln mit derartigen Farbstoffen die betreffenden Lacke auf der Faser erzeugen. Hierauf beruht die Färberei mit Alizarin und anderen Anthracenfarben, welche auf der Faser als Eisen-, Thonerde-, Zinn- oder Chromlacke niedergeschlagen werden.

Bisweilen können Farbstoffe selbst als Beize für andere Farbstoffe dienen. Färbt man z. B. Baumwolle mit Chrysamin, so kann das letztere Methylenblau oder Fuchsin fixiren, welche beiden Farbstoffe sich nur wenig direct mit Baumwolle verbinden.

Bei Anwendung einiger Farbstoffe wird Wolle vorher geschwefelt, wobei der fein vertheilte Schwefel als Beize dient[2]).

In den genannten Fällen handelt es sich immer darum, eine ungebeizte oder gebeizte Faser durch Eintauchen in Lösungen oder — z. B. bei der Färbung mit Alizarin — Suspensionen von Farbstoffen zu tingiren. Es giebt jedoch eine hiervon ganz verschiedene Art des Färbens, welche darin besteht, auf der Faser aus ungefärbten Substanzen den Farbstoff hervorzurufen. Derselbe wird dabei theilweise in den Zellen der Fasern entwickelt und bleibt daselbst haften. Zu derartigen Operationen gehört das Färben mit Anilinschwarz und Indigo. Im letzteren Falle wird die Pflanzenfaser zunächst mit der Lösung des farblosen löslichen Indigweiss imprägnirt, welches durch Oxydation an der Luft in das unlösliche Indigoblau übergeht (Küpenfärberei).

Eine andere Art, Farbstoffe auf der Faser zu entwickeln, besteht darin, dass man auf Zeugen oder Garnen, welche mit einem Phenol (z. B. β-Naphtol) getränkt sind, mit Hülfe von Diazoverbindungen unlösliche Azofarbstoffe hervorbringt, oder dass man substantive Farbstoffe auf Baumwolle färbt, dieselbe auf der Faser diazotirt und die so mit unlöslichen Diazoverbindungen imprägnirten Stoffe in Lösungen von sogenannten Entwicklern (β-Naphtol, m-Toluylendiamin, Resorcin) eintaucht, wobei auf der Faser haftende Azofarbstoffe entstehen. Man kann in einigen Fällen auch Diazover-

---

[1]) Reimann, Dingl. **196**, 530; Wagner's Jahrb. (1870), S. 630. — [2]) M. Reimann, Ber. (1877) **10**, 1958; Vaucher, Dingl. (1868) **230**, 516.

bindungen (besonders p-Nitro-diazobenzol) auf mit noch combinirfähigen Azofarbstoffen gefärbte Fasern einwirken lassen und so auf der Faser neue Azofarbstoffe erhalten.

Auch unlösliche Oxazinfarbstoffe lassen sich auf der Faser aus Nitrosoverbindungen und Phenolen erhalten (z. B. Nitrosoblau).

Vom Standpunkte der verschiedenen Verwendungen zu Färbereizwecken theilt G. v. Georgievics[1]) die Farbstoffe in sieben Classen ein und unterscheidet:

1. Saure Farbstoffe, Säurefarbstoffe, meist Natronsalze von Sulfosäuren oder Nitrokörpern (z. B. Pikrinsäure, die meisten Azofarbstoffe, die Eosine etc.). Dieselben färben Wolle und Seide direct in saurem Bade (Schwefelsäure, Weinsteinpräparat, Essigsäure). Sie sind zum Färben von Baumwolle nicht gut geeignet.

2. Tanninfarbstoffe[2]), meist salzsaure Salze von Farbbasen; man nennt sie mitunter basische Farbstoffe (Fuchsin, Auramin, Chrysoidin etc.). Sie färben Wolle und Seide direct ohne jeden Zusatz, Baumwolle mit Hülfe von Tannin.

3. Salzfarben, werden unter Zusatz von neutralen oder alkalisch reagirenden Salzen (Glaubersalz, Kochsalz, Seife) gefärbt. Sie sind meistens Natronsalze von Sulfosäuren, welche auch als solche von der Faser (Baumwolle, Wolle, Seide) aufgenommen werden. Hierher sind die sogenannten substantiven Farbstoffe, wie Congo, Primulin etc., zu rechnen.

4. Beizenfarbstoffe, haben alle sauren Charakter und können nur mit Hülfe von Beizen auf der Faser fixirt werden (Alizarin und dessen Derivate).

5. Küpenfarbstoffe, besitzen in Folge ihres indifferenten chemischen Charakters keine Affinität zu den Gespinnstfasern und können nur durch Reduction und nachfolgende Oxydation auf denselben fixirt werden (Indigo, Indophenol).

6. Entwickelungsfarben; hierher gehören solche Farbstoffe, welche wegen ihrer Unlöslichkeit nicht als solche zum Färben verwendet werden können und deshalb erst auf der Faser erzeugt werden (p-Nitranilinroth, Anilinschwarz, Nitrosoblau).

7. Albuminfarben können nach keiner der genannten Methoden zum Färben benutzt werden; zu ihrer Befestigung auf der Faser muss man sich eines Klebemittels bedienen, wozu sich Albumin am besten eignet (Farblacke und Mineralfarben).

Um schöne und gleichförmige Färbungen zu erhalten, müssen sowohl die Farbstoffe als auch die Farbstofflösungen in der ge-

---

[1]) Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig und Wien (Franz Deuticke) (18[illegible]), S. [illegible]. — [2]) Georgievics unterscheidet Fixationsmittel (Tannin) von den Beizen (Metallsalzen).

hörigen Weise vorbereitet sein und der Färbeprocess in richtiger Art vorgenommen werden. Es gehört dazu zunächst die Reinigung der Fasern event. ihre Präparirung mit Beizen, die Auflösung der Farbstoffe resp. Zubereitung der Druckfarbe und die sorgfältige Leitung des Färbe- oder Druckprocesses.

1. Vorbereitung der Seide[1]). Die Rohseide wird durch Abkochen mit Seifenlösung von dem Bast befreit, welcher die eigentliche Seidenfaser (Fibroin) umkleidet. Sie verliert dabei circa 20 bis 25 Proc. an Gewicht. Die so gereinigte Faser wird als entschälte oder degummirte Seide bezeichnet. Die bei dem Degummiren abfallende Seifenlösung (Bastseife, Sudseife, Abkochseife genannt) dient bei dem Färben der Seide. Die vorgeschlagenen Ersatzmittel der Bastseife haben sich nicht bewährt.

Zur Darstellung eines Färbebades aus Bastseife wird die letztere mit der drei- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt, bis die Lösung deutlich sauer schmeckt (gebrochenes Seifenbad). Auf 1 Liter Abkochseifenbad wendet man ca. 20 g Essigsäure an.

Von Alkalien wird die Seide stark angegriffen, hingegen verträgt sie Säuren gut und erhält durch letztere einen „krachenden Griff", welcher gewünscht wird. Aus diesem Grunde zieht man die gefärbte und gewaschene Seide gewöhnlich noch durch ein schwaches Bad von Essigsäure oder besser Weinsäure oder Citronensäure (Avivage, Aviviren).

2. Vorbereitung der Wolle. Die zu färbende Wolle muss vorher durch Waschen mit Soda und Seife entfettet sein. Zur weiteren Reinigung wird sie auch in eine verdünnte Ammoniaklösung (1/2- bis 1 proc.) einen Tag lang eingelegt und hierauf mit kalkfreiem Wasser gespült. Diese Operation ist besonders bei durch schweflige Säure gebleichter Wolle, welche immer schweflige Säure zurückhält, nothwendig.

Der reine Wollfaden besteht grösstentheils aus Keratin; letzteres verhält sich wie eine Amidosäure und verbindet sich daher mit Farbsäuren und Farbbasen zu gefärbten Verbindungen. Es ist in Aetzalkalien löslich. Säuren werden von Wolle gut vertragen.

Für gewisse Zwecke, besonders für Druck, ist es erforderlich, die Wolle durch ein höchst verdünntes (1/10- bis 1 proc.) Chlorkalkbad und dann durch sehr verdünnte Salzsäure zu ziehen.

3. Vorbereitung der Baumwolle. Wie bereits aus früheren Erörterungen hervorgeht, bedürfen die Pflanzenfasern, und also auch

---

[1]) Steinbeck, Bleichen und Farben der Seide und Halbseide in Strang und Stück, Berlin (J. Springer) 1895.

die von diesen am meisten zur Anwendung kommende Baumwolle, für Färbereizwecke einer viel grösseren Vorbereitung als die thierischen Fasern, weil letztere sich in den meisten Fällen ohne Weiteres mit den Farbstoffen zu vereinigen pflegen. Nur eine Classe von Farbstoffen, nämlich die Azofarben aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin und analogen Basen, lassen sich bereits ohne alle Beizen mit der Pflanzenfaser vereinigen; man wendet jedoch auch hier, um schönere und dauerhafte Färbungen zu erhalten, alkalische Seifenbäder an. Auch für das Safranin, Chrysoidin und Phenylenbraun besitzen die Pflanzenfasern einige Anziehungskraft, aber bei diesen Substanzen empfiehlt es sich noch viel mehr, die Faser vorher zu beizen.

Vor dem Färben muss die Baumwolle gut mit Sodalösung gekocht und für hellere, reine Farbentöne auch noch gebleicht werden. Zu letzterem Zweck wird sie zunächst mit Sodalösung gekocht, dann durch ein Chlorkalkbad von 2° B., hierauf durch sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure genommen und schliesslich sehr gut, resp. unter Zusatz von Soda oder unterschwefligsaurem Natron so lange ausgewaschen, bis sie vollständig säurefrei und chlorfrei geworden ist.

Mercerisation der Baumwolle[1]).

John Mercer beobachtete im Jahre 1844, dass Baumwolle durch starke Natronlauge verändert wird, insofern sie dadurch eine grössere Anziehungskraft für Farbstoffe erlangt. Nach dem Absäuern erhält die so präparirte Waare, besonders wenn sie vorher gespannt gewesen, einen grösseren, an Seide erinnernden Glanz.

Beizen der Baumwolle.

Von den am häufigsten angewendeten Beizen[2]) mögen die folgenden angeführt sein:

a) Tannin und Brechweinstein[3]): kommt für Baumwolle in Betracht. Auf 1 kg Baumwolle löst man 50 g Tannin in 5 Liter Wasser von 75° auf, zieht die Waare drei bis vier Stunden in dieser Lösung herum und lässt sie darin eine Zeit lang liegen. Hierauf wird sie ausgerungen und in eine Lösung von 25 g Brechweinstein in 5 Litern Wasser von 50° ge-

---

[1]) Paul Gardner, Die Mercerisation der Baumwolle mit specieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente, Berlin (J. Springer) 1898. — [2]) Ueber die Chemie der Beizen vergl. L. Liechti und W. Suida, Mittheilungen des technischen Gewerbemuseums in Wien (Section für Färberei, Druckerei, Bleicherei und Appretur); Fachzeitschrift für die chemische Seite der Textilindustrie (1883) Heft 1, 3. Dingl. (1884) 251, 177. — [3]) An Stelle des Brechweinsteins findet auch häufig oxalsaures Antimonoxydkali Anwendung.

bracht, etwa eine halbe Stunde darin umhergezogen, ausgerungen, abgewaschen und kann nach dieser Behandlung zum Färben mit basischen Farbstoffen, wie Fuchsin, Methylviolett etc., benutzt werden. Für hellere Färbungen wird eine entsprechend schwächere Beize verwendet.

b) Türkischrothöl. Man trägt langsam während 12 Stunden 2500 g Schwefelsäure unter stetem Umrühren in 10 kg Ricinusöl, welches sich in einem irdenen Gefässe befindet, ein, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 37° steigt. Hierauf lässt man 24 Stunden stehen und entfernt darauf durch dreimaliges Waschen mit einer zehnprocentigen Kochsalzlösung (aus 4 kg Kochsalz) den Ueberschuss der Schwefelsäure. Nach jedesmaligem Waschen lässt man sechs Stunden stehen. Das obenauf schwimmende Türkischrothöl wird von der Salzlösung getrennt und nach der Neutralisation mit Ammoniak oder Soda benutzt. Wird das mit Türkischrothöl getränkte Gewebe der Luft ausgesetzt, so geht das erstere durch Oxydation in Substanzen über, welche sich mit Farbstoffen (Alizarinfarben) vereinigen.

c) **Essigsaure Thonerde; für einige saure Azofarben und für** Alizarinfarben. Diese Beize wird entweder aus Thonerdehydrat und Essigsäure oder aus Bleizucker und Alaun oder schwefelsaurer Thonerde dargestellt. Im ersteren Falle versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Alaun in 2 Thln. heissem Wasser mit Salmiakgeist oder Sodalösung, wäscht den Niederschlag gut aus, presst ihn ab und trägt ihn in verdünnte Essigsäure ein. Man lässt das Gemenge, in welchem das Thonerdehydrat im Ueberschuss vorhanden sein muss, einige Tage an einem warmen Orte stehen und filtrirt sodann die erhaltene Lösung. Auf 100 Thle. Alaun kommen 84 Theile Bleizucker zur Anwendung, von welchen jeder Bestandtheil in 120 Thln. heissem Wasser aufgelöst wird. Oder man löst etwa gleiche Theile schwefelsaure Thonerde und essigsaures Blei, jedes in der doppelten Menge Wasser, mischt beide und lässt das ausgefällte Bleisulfat absitzen.

Wird die Baumwollenfaser mit essigsaurer Thonerde getränkt, dann getrocknet und gedämpft, so verflüchtigt sich die Essigsäure, während die in Wasser unlösliche Thonerde zurückbleibt. Letztere verbindet sich mit einigen Farbstoffen zu gefärbten Lacken.

d) Zinnsolution. 5 Thle. granulirtes Zinn werden in einer Mischung von 18 Thln. Salzsäure, 6 Thln. Salpetersäure von 1.4 spec Gew. und 6 Thln. Wasser aufgelöst und durch Wasser auf ein bestimmtes specifisches Gewicht gestellt. Das käufliche Zinnchlorid bildet eine zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Salzmasse.

e) Chromoxyd. Zur Darstellung der viel bei Alizarinfarben angewendeten Chrombeize hat Blondel[1]) folgendes Verfahren empfohlen, welches auf der Bildung eines Doppelnitrates von Calcium oder Magnesium mit Chromoxyd beruht. Zur Darstellung der Beize werden 2.95 kg Kaliumdichromat in 5 Liter Wasser und 3.5 kg Salpetersäure (von 36° B.) gelöst und durch Hinzufügen von 75 g Glycerin und 170 g Salpetersäure reducirt. Man lässt abkühlen, wobei sich etwa 2 kg Salpeter abscheiden, filtrirt, verdünnt die Waschwasser auf 40 bis 20° B. und neutralisirt vorsichtig mit 500 g kohlensaurem Kalk oder Magnesiumcarbonat.

4. Vorbereitung der Jute. Da die rohe Jute eine gewisse Menge Gerbsäure enthält, so kann sie wie gebeizte Baumwolle ge-

---

[1]) Vergl. Referat von Witt, Dingl. (1887) **264**, 290 ff.

färbt werden. Jedoch setzt man gewöhnlich beim Färben etwas Alaun zu.

Die rohe Jute wird bereits bei niederer Temperatur durch Säuren in lösliche Verbindungen übergeführt, bei höherer Temperatur entstehen braune, humusartige Stoffe und flüchtige, übelriechende Substanzen. Auch durch Dämpfen wird die Jutefaser vollständig zerstört. Chlorkalk verwandelt sie in chlorhaltige Verbindungen, aus welchen beim Dämpfen Salzsäure entsteht, welche die Faser zersetzt. Um schädlich wirkende Körper zu entfernen, wird die rohe Jutefaser mit neutralem, schwefligsaurem Natrium unter Druck gekocht, wodurch sie hell und geschmeidig wird. Einige bedienen sich zur Bleichung der Jutefaser des Kaliumpermanganats. Nach Cross[1]) verfährt man in folgender Weise. Die Gespinnste oder gewebten Stoffe werden zuerst mit einer Lösung von Wasserglas, Soda oder Borax bei 70 bis 80° gewaschen, dann in eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium gebracht, welche 0,7 bis 1 Proc. wirksames Chlor enthält. Durch einen geringen Ueberschuss von Soda verhindert man vollständig die Bildung gechlorter Producte in der Faser. Nach gutem Spülen werden die Stoffe in kalte, sehr verdünnte Salzsäure, welche eine kleine Menge schwefliger Säure enthält, gebracht, um Eisensalze und basische Verbindungen zu entfernen, welche später unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln eine Missfärbung der Faser veranlassen könnten. Nach dieser Behandlung zeigen die Stoffe eine blasse Crêmefarbe und ein schönes, weiches und glänzendes Aussehen. Sollen sie gefärbt werden, so können sie nach gründlichem Spülen sofort in das Färbebad kommen. Die zum Druck bestimmten Gewebe werden dagegen noch in ein Bad von Natriumbisulfit gebracht, welches 1 bis 2 Proc. schweflige Säure enthält. Die Stoffe bleiben zwei bis drei Stunden darin und werden dann auf Dampfcylindern getrocknet. Hierbei entweicht schweflige Säure und die Gewebe sind nach dem Trocknen gleichmässig mit Natriumsulfit getränkt, welches später die oxydirende, zerstörende Wirkung des Dämpfens auf die Faser verhindert, ohne die Entwickelung der aufgedruckten Farben zu beeinträchtigen. Ausserdem wird die Weisse der Gewebe durch die Behandlung mit Natriumbisulfit noch erhöht. Der Gewichtsverlust des Materials braucht 7 bis 8 Proc. nicht zu übersteigen, bei einer Verminderung der Zugfestigkeit um etwa 10 Proc.

5. Vorbereitung von Hanf. Der Hanf wird mit wenig kochend heisser Sodalösung gebrüht, dann gut ausgewaschen und für basische Farbstoffe (Fuchsin, Violett etc.) mit 2 Proc. Tannin

---

[1]) Wagner's Jahresb. (1882), S. 963.

etwa ein bis zwei Stunden gebeizt. Man färbt dann aus kaltem Bade mit den genannten Farbstoffen aus. Ponceaux werden bei ca. 75° mit 10 Proc. Alaun ausgefärbt.

6. Vorbereitung von Chinagras[1]. Da das rohe Chinagras wegen seines grossen Gehaltes an Pektinstoffen einen Röstprocess, wie er für Hanf und Flachs zur Anwendung kommt, nicht aushält, so wird zunächst der Rindenbast mit mechanischen Mitteln von den holzigen Bestandtheilen getrennt. Hierauf wird die Faser 24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht und sodann mit Natronlauge von 2 bis 3° B. gekocht. Zum Färben muss die Faser wie Baumwolle gebeizt werden und bietet diese Operation hier deshalb grössere Schwierigkeiten, weil es sich bei dem Chinagras darum handelt, die ihm eigenthümlichen und ausgezeichneten Eigenschaften des Glanzes, der Geschmeidigkeit und Festigkeit zu erhalten und man daher nicht Beizen anwenden darf, durch welche der Charakter der Faser wesentlich verändert wird.

Auflösung der Farbstoffe.

Von den künstlichen organischen Farbstoffen sind die meisten in Wasser löslich (wasserlöslich), wie z. B. die Ponceaux, Alkaliblau und Wasserblau, also die Salze von Sulfosäuren, andere werden nur von Alkohol aufgenommen (spritlöslich), wie z. B. das Anilinblau und einige die Sulfogruppe nicht enthaltende Azokörper. Endlich giebt es zahlreiche Farbstoffe, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind, wie Fuchsin und dessen Derivate, die Eosine, Aurantia, Pikrinsäure, Chrysoidin, Vesuvin, Malachitgrün, Safranin und Methylenblau.

Die Menge des Lösungsmittels richtet sich selbstverständlich nach der Art des Farbstoffs und der zu erzielenden Farbe.

Man fertigt sich zunächst eine concentrirte Farblösung an, welche man vor dem Einbringen der Waare in das Bad giesst. Zur Lösung wendet man kochendes, möglichst kalkfreies, event. vorher durch Soda gereinigtes oder bei basischen Farbstoffen mit Essigsäure, bei sauren mit Soda versetztes Wasser an, und übergiesst damit zunächst unter stetem Umrühren die abgewogene Menge des Farbstoffs. Azofarbstoffe lösen sich meistens schon in der 20 fachen Menge kochenden Wassers, bei Fuchsin, Methylviolett wendet man die 100- bis 500 fache Menge an.

Die Lösungen in Alkohol, wovon 10 bis 100 Thle. auf 1 Thl. Farbstoff erforderlich sind, werden am besten in geschlossenen kupfernen oder emaillirten eisernen Kesseln, welche im Wasserbade

[1] A. Renard, Traité des matières colorantes, du blanchiment et de la teinture du coton. Paris (J. Baudry) 1883; Dingl. (1883) 251, 135.

oder Dampfbade erhitzt werden, vorgenommen. Der Alkohol muss möglichst rein und besonders frei von Aldehyd sein.

Die wässerigen oder alkoholischen Lösungen müssen völlig klar sein, anderenfalls sind sie — am besten kurz vor dem Gebrauche — durch Filz oder Papier zu filtriren.

Färben der Fasern.

Seide wird aus neutraler oder angesäuerter Lösung gefärbt, gewöhnlich unter Zusatz von Bastseife oder Marseiller Seife. Man geht mit der Waare in das heisse Bad ein und steigert die Temperatur des letzteren bis zum Kochen. Nach dem Färben und Waschen wird in sehr verdünnter (1 : 2000) Schwefelsäure, Weinsäure oder Essigsäure avivirt.

Wolle färbt man in kochender, wässeriger Lösung mit basischen Farbstoffen ohne Beize, mit sauren unter Zusatz von Schwefelsäure oder 10 Proc. Glaubersalz und 5 Proc. Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat.

Baumwolle wird in den meisten Fällen vorher mit Tannin und Brechweinstein, für Alizarinfarbstoffe mit Thonerde oder Chrombeize gebeizt und dann aus kaltem oder lauwarmem Bade gefärbt. Die Benzidinazofarbstoffe werden aus kochender Lösung unter Zusatz von Glaubersalz, Kochsalz oder Seife auf die Faser gebracht. Einige **Ponceaux** färbt man mit Alaun auf Baumwolle.

Flachs, Hanf und Chinagras werden wie Baumwolle behandelt.

Jute und Manilahanf lassen sich ohne Beize färben. Man setzt jedoch häufig Alaun zu oder beizt sie wie Baumwolle.

Die verschiedene Behandlung von Seide, Wolle und Baumwolle bei Anwendung derselben Farbstoffe geht aus nebenstehender Tabelle hervor.

In der Zeugdruckerei[1]) werden die Farbstofflösungen mit einem Verdickungsmittel (Stärkekleister, Dextrin, Traganthgummi), nöthigenfalls mit einem Mordant gemischt, auf die Faser mit Hülfe von Druckformen aufgedruckt.

Für Gummiwasser werden 500 bis 750 g Gummi arabicum in 1 Liter Wasser aufgelöst. Traganthschleim wird erhalten, indem man 5 Thle. Traganth mit 100 Thln. Wasser anrührt und das Gemenge unter Umrühren erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden ist.

---

[1]) Ueber Zeugdruck vergl. folgende Werke: J. Persoz, Traité théorique et pratique de l'impression des Tissus 1—4. Paris, Victor Masson, 1846; Lauber, Handbuch des Zeugdrucks; G. Stein, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe, Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1883; J. J. Hummel, The dyeing of textile fabrics, London, Paris, New York and Melbourne 1885.

Farbstoff	Seide	Wolle	Baumwolle
Fuchsin Methylviolett Phosphin Safranin Chrysoidin Bismarckbraun	im Bastseifenbade färben	direct	mit Tannin und Brechweinstein beizen
Säurefuchsin Naphtolgelb S Säuregrün Säuregelb	im gebrochenen Seifenbade	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	nicht
Alkaliblau	mit Seife lauwarm behandeln, dann mit Säure entwickeln	mit Borax vorfärben, dann mit Säure entwickeln	nicht gefärbt
Blau spirituslöslich	im gebrochenen Seifenbade	mit Alaun und Chlorzinn	das Garn vorher seifen, trocknen, mit etwas essigsaurer Thonerde (4° B.) ausfärben
Methylgrün	im Seifenbade, mit Essigsäure aviviren	auf geschwefelter Wolle	Tannin und Brechweinstein
Congo, Benzopurpurin, Chrysamin, Benzoazurin	mit phosphorsaurem Natron färben	mit phosphorsaurem Natron färben	in alkalischem Seifenbade
Azofarbstoffe vom Charakter der Ponceaux	im gebrochenen Seifenbade	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	mit Alaun oder essigsaurer Thonerde u. Chlorzinn, wenig verwendet
Wasserblau Nigrosin	im gebrochenen Seifenbade	mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat	mit Tannin und Brechweinstein und kochend heiss mit Alaun
Eosine	mit Essigsäure	mit Essigsäure	mit Seife, dann getrocknet u. mit salpetersaurem Blei ausgefärbt

Nach dem Aufdruck erfolgt gewöhnlich das Dämpfen des bedruckten Zeuges, wodurch der Farbstoff und die Beize in die Faser eindringen und sich so fest mit derselben vereinigen, dass die Farbe durch darauf folgendes Spülen oder Seifen nicht mehr abgeht. In vielen Fällen geht dabei die Beize in eine unlösliche Verbindung über, welche fest auf der Faser sitzt und gleichzeitig sich mit dem Farbstoff zu einem Lack vereinigt hat. Bei der Herstellung der Albuminfarben wird das anfangs lösliche Albumin durch den Dampfprocess coagulirt und hält nun in diesem Zustande Faser und Farbstoff zusammen [1]).

Färben des Leders [2]).

Für die Färberei thierischer Häute eignen sich im Wesentlichen dieselben Farbstoffe, welche zum Färben der thierischen Fasern benutzt werden, als Eosine, Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün, Säuregrün, Chinolingelb, Ponceaux, Nigrosin, ausserdem aber auch Farbstoffe, welche speciell in der Baumwollfärberei benutzt werden, wie Phosphin und Methylenblau. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die auf Leder erzielten Nüancen nicht immer mit denjenigen übereinstimmen, welche mit denselben Farbstoffen auf den Faserstoffen erhalten werden.

Vor dem Färben müssen die Lederstücke sehr sorgfältig gereinigt werden. Das Färben geschieht durch Eintauchen in eine Farblösung oder durch Aufstreichen der letzteren mit Bürsten. Im letzteren Falle werden sowohl wässerige als auch spirituöse Lösungen, resp. Lacklösungen, angewendet.

Färben der Federn [3]) und Haare [4]).

Vor dem Färben und event. vor dem Bleichen werden die Federn und Haare einer Reinigung durch lauwarmes Sodawasser (1 : 120) unterzogen, um sie von allen Fetttheilen zu befreien. Zum Färben eignen sich alle für Wolle brauchbaren Farbstoffe, welche man auch in derselben Weise wie bei dieser Faser anwendet.

Färben von Horn, Knochen, Elfenbein und Steinnüssen.

Die genannten Materialien werden gewöhnlich nach der nöthigen Reinigung durch Einlegen in die betreffenden Farblösungen oder durch Ueberstreichen gefärbt.

---

[1]) Vergl. R. Meyer, Ber. (1883) **16**, 455. — [2]) Vergl. die von W. Eitner in Wien redigirte Zeitschrift „Der Gerber“; ferner besonders den Artikel: Die Anilinfarben in ihrer Verwendung zur Lederfärberei von Dr. E. Simon in der Gerberzeitung, Jahrgang 1884, Nr. 2 u. ff. — [3]) R. Stiegler, Das Färben und Waschen der Schmuckfedern und Strohgeflechte etc. Weimar, Bernhard Friedrich Voigt, 1886. — [4]) Erdmann, D. R.-P. Nr. 47349, vergl. Friedländer 2, 458.

Färben von Stroh.

Vor dem Färben muss das Stroh zunächst gut durch Einlegen in Ammoniak- und Sodalösung von Fett gereinigt werden. Gewöhnlich wird es auch noch vorher gebleicht. Letzteres geschieht mit schwefliger Säure.

Färben von Holz, Gräsern, Blumen, Moos etc.

Die Färbung geschieht bei Holz etc. durch Einlegen der zu färbenden Gegenstände in die Lösungen oder Ueberstreichen oder Hineindrücken der färbenden Flüssigkeit. Man verwendet besonders Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün, Anilinblau.

Papierfärberei.

Die künstlichen organischen Farbstoffe finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Papierfärberei wegen der schönen und klaren Töne, welche sie liefern, und wegen der Einfachheit der Färbemethoden. Man färbt das Papier entweder durch Eintauchen in die Farblösung resp. Bestreichen mit der Auflösung oder mit gefärbten Lacken (Färben im Blatt) oder durch Zusatz des Farbstoffes zu der Papiermasse im Holländer (Färben im Zeug). Ausserdem kann das Papier auch wie ein Gewebe an einzelnen Stellen mit Farben bedruckt werden, z. B. bei der Herstellung von Tapeten.

Verwendung von künstlichen organischen Farbstoffen für farbige Lacke[1]).

Für die Herstellung bunter Papiere, Tapetendruck, Buchdruck, Steindruck und für die Decorationsmalerei werden sehr grosse Mengen von künstlichen Farbstoffen zu sogenannten Lackfarben verarbeitet.

Die Lackfarben werden stets in der Weise erhalten, dass man die zur Anwendung kommenden Farbstoffe auf einer Grundlage (Untergrund, Farbenträger, Substrat) niederschlägt. Diese Grundlagen sind Körper von sehr feiner Vertheilung, wie Stärke, Thonerdehydrat, Kaolin, Kreide, Gyps, Schwerspath, Blanc fixe, Mennige oder Bleisulfat.

In einigen Fällen wird die Lösung des Farbstoffs einfach mit dem Farbenträger zusammengerührt, wobei der letztere in Folge von Flächenanziehung die Farbe festhält. Meistens wird jedoch

---

[1]) Vergl. besonders Carl Otto Weber, Chemisch-technischer Centralanzeiger (1885) 4, 1, 17, 44; (1886) 4, 421, 433, 461; Dingl. (1892) 283, Heft 7 u. 8.

der Farbstoff nach dem Zusammenrühren mit der Grundlage durch Zusatz eines Fällungsmittels als unlöslicher Niederschlag abgeschieden, welcher nun mit dem Substrat zusammen eine einheitliche, gefärbte Masse bildet. Oder die Grundlage wird erst in der Lösung des Farbstoffs niedergeschlagen, und zwar durch dasselbe Fällungsmittel, welches gleichzeitig mit dem Farbstoff einen unlöslichen Niederschlag bildet.

Die wichtigste Grundlage für die in der Decorationsmalerei benutzten Farblacke ist der fein gemahlene Schwerspath. Weniger wird Gyps und Kaolin benutzt. Gyps dient bei der Imitation von Zinkgrünen. Auf Kaolin werden besonders die Neutralfarbstoffe, wie Malachitgrün, Fuchsin und Methylviolett, sowie Eosine, niedergeschlagen.

Für rothe Farben (aus Eosin) wird ausser der Mennige bisweilen auch der ausgesüsste Kammerschlamm der Schwefelsäurefabriken, welcher aus Bleisulfat besteht, verwendet.

Für Tapetenfarben dient in erster Linie das aus Chlorbaryum und Schwefelsäure erhaltene Blanc fixe als Untergrund, welches alle übrigen an Deckkraft übertrifft. Kaolin spielt eine untergeordnete Rolle. Von grosser Wichtigkeit für die Tapeten- und Buntpapierfarben aus Azofarbstoffen ist jedoch die Thonerde, welche als Hydrat gleichzeitig aus ihrer Lösung mit dem Farbstoff niedergeschlagen wird. Man bedient sich zur Erzeugung des Thonerdeniederschlages des Thonerdenatrons und versetzt dasselbe mit salzsaurer Thonerde. Man verwendet auf 1 Thl. Thonerdenatron 4,3 Thle. einer Lösung von salzsaurer Thonerde von 14° B. Von gleicher Bedeutung wie die Thonerde ist der kohlensaure Baryt, welcher in der mit Soda versetzten Farblösung aus Chlorbaryum erzeugt wird und zugleich mit dem Barytsalz des Farbstoffs niederfällt. Auch zu dergleichen Lacken dienen meistens Azofarbstoffe.

Die Grundlagen für den Buch- und Steindruck müssen naturgemäss einen hohen Grad von Feinheit und Deckkraft besitzen. Man bedient sich dazu in erster Linie des Thonerdehydrates, welches man durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde mit Soda, Filtriren, Auswaschen und Pressen darstellt. Ausserdem kommen zur Anwendung feinste Weizenstärke, Kaolin, kohlensaurer Kalk (aus Chlorcalcium und Soda), kohlensaurer Baryt, Blanc fixe und für die sogenannten „imitirten Zinnober" auch Orange-Mennige.

Die Herstellung der imitirten Zinnober geschieht in der Weise, dass man auf Orange-Mennige als Grundlage einen Eosinbleilack aus Eosin und Bleizucker niederschlagt. Man verfahrt dabei nach Weber in der Art, dass man das zur Verwendung bestimmte Eosin in seiner 10- bis 15fachen

Menge heissen Wassers unter Zusatz von 3 bis 4 Proc. Krystallsoda auflost. In diese Lösung rührt man nun langsam die Mennige ein, indem man darauf achtet, dass dieselbe sich nicht am Boden des Gefässes festsetzt. Hierauf setzt man unter starkem Umrühren die concentrirte, wässerige Bleizuckerlösung hinzu. Dabei schlägt sich der Eosinbleilack auf der Mennige nieder, während die Lösung fast farblos wird. Der Niederschlag wird gepresst, in Stücke geschnitten und bei 40 bis 45° getrocknet.

Als geeignete Verhältnisse werden von Weber empfohlen:

	I.	II.	III.	IV.
Mennige (orange) . . .	20,00	20,00	20,00	20,00
Eosin	1,60	1,00	0,60	0,35
Soda, krystallisirte . .	0,04	0,025	0,02	0,01
Bleizucker	4,00	2,75	1,75	1,00

Um blaustichige Zinnober zu erhalten, kann man entweder von blaustichigen Eosinen ausgehen, oder die Soda zur Hälfte durch Aetznatron ersetzen, oder die Orange-Mennige mit mehr oder weniger von einem fein gemahlenen weissen Körper, wie Gyps, Kaolin oder Stärke, vermischen. Im letzteren Falle darf die Temperatur der Eosinlösungen und des Bleizuckers höchstens 40° betragen, auch ist der Ersatz der Soda durch Aetznatron ausgeschlossen.

Weber giebt folgende Vorschriften für Zinnoberersatz, bei welchen Stärke zur Anwendung kommt.

	I.	II.	III.	IV.
Mennige	25,00	25,00	25,00	25,00
Stärke	3,00	2,50	1,75	0,50
Eosin	2,00	1,60	1,00	0,60
Soda, krystallisirte . .	0,05	0,04	0,03	0,02
Bleizucker	4,50	4,00	3,00	1,25

Die Nüance der mit blaustichigen Eosinen erzielten Farblacke steigert sich von Roth nach Blau zu in der Reihenfolge: Erythrosin, Cyanosin, Rose bengale und Phloxin.

Oefters wird auch ein Gemenge von Eosin mit einem der hier genannten Farbstoffe angewendet. Empfohlen werden folgende Vorschriften:

	I.	II.	III.	IV.
Mennige	25,00	25,00	25,00	25,00
Stärke	3,00	2,50	1,75	0,50
Eosin	1,35	1,00	0,70	0,40
Cyanosin	0,40	—	0,20	—
Rose bengale	—	0,40	—	0,15
Soda	0,05	0,04	0,03	0,02
Bleizucker	4,50	4,00	3,00	1,25

Zur Darstellung von „ordinären imitirten Zinnobern“ für die Decorationsmalerei wendet man gewöhnliche Mennige an; an Stelle der Weizenstärke nimmt man Kaolin oder Gyps oder fein gemahlenen Schwerspath. Auch ersetzt man das Eosin durch Azofarbstoffe, welche man auf Mennige und Schwerspath als Grundlage mit Chlorbaryum niederschlagt.

Von den künstlichen organischen Farbstoffen werden die gelben, blauen, braunen oder grauen fast gar nicht für die Lackfarben verwendet, weil man für diese Nüancen sich der billigeren

Erd- und Mineralfarben zu bedienen pflegt. Sehr viel verwendet werden jedoch rothe, violette, grüne und blaugrüne Farbstoffe, wie z. B. Malachitgrün, Methylviolett, Fuchsin und besonders einige Azofarbstoffe.

Die genannten basischen Farbstoffe der Triphenylmethanreihe werden zwar schon theilweise von mineralischen Grundlagen, wie Kaolin, zurückgehalten; um jedoch echte Lacke hervorzubringen, fällt man sie mit Tannin (80 Proc. von dem Farbstoff) aus und setzt gleichzeitig Soda (25 Proc. von dem Tannin) hinzu, um die freie Säure zu neutralisiren.

Weber empfiehlt folgende Verhältnisse für einen violetten Lack:

	I.	II.	III.	IV.
Schwerspath	100,00	100,00	100,00	100,00
Methylviolett	0,60	1,50	2,75	5,00
Tannin	0,48	1,20	2,20	4,00
Soda, krystallisirte . .	0,12	0,30	0,55	0,80

Korallin wird mit Soda versetzt und mit Chlorbaryum ausgefällt, wobei sich das Barytsalz des Farbstoffs auf kohlensaurem Baryt abscheidet.

Von den Azofarbstoffen sind diejenigen für die Fabrikation von Lackfarben geeignet, welche durch Chlorbaryum, Alaun oder salzsaure Thonerde so gefällt werden, dass die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist.

Die bei der Erzeugung von Lackfarben aus Azofarbstoffen üblichen Methoden sind nach Weber folgende:

1. Chlorbaryum allein. Man rührt die Grundlage in die Lösung des Farbstoffs ein und fällt letzteren mit Chlorbaryum aus.

2. Chlorbaryum und Soda, wobei das Barytsalz gleichzeitig mit kohlensaurem Baryt ausfällt, kommt nur zur Anwendung, wenn das Barytsalz der Farbstoffsäure einen sehr voluminösen, gallertartigen, aber keinen dichten, körnigen Niederschlag bildet.

3. Chlorbaryum und Thonerdenatron. Man rührt die Grundlage in das Gemisch der Lösungen des Farbstoffs und Thonerdenatrons ein und versetzt mit Chlorbaryum.

Man bedient sich z. B. folgender Vorschriften, von welchen I. für trockene Malerfarben, II. für Tapetendruck und III. für Buntpapier gilt.

	I.	II.	III.
Schwerspath	100,00	—	—
Blanc fixe	—	100,00	20,00
Azofarbstoff	10,00	15,00	15,00
Thonerdenatron (70 proc.) . .	7,50	11,25	11,25
Chlorbaryum	15,00	22,50	22,50

4. Thonerdenatron und schwefelsaure Magnesia, wobei die letztere das Chlorbaryum in der Methode 3. vertritt.

5. Thonerdenatron und salzsaure Thonerde, dient besonders zur Darstellung von orange- und scharlachrothen Lacken für bunte Papiere. Die Lösungen des Thonerdenatrons und des Azofarbstoffs werden gemengt

und hierauf unter 30° mit salzsaurer Thonerde versetzt. Von derselben nimmt man 13 Thle. (von 14° B.) auf 3 Thle. Thonerdenatron. Man muss darauf achten, dass man bei dem Zusatz der Lösung von salzsaurer Thonerde zu der alkalische Reaction zeigenden Thonerdenatronlösung die Neutralitätsgrenze nicht überschreitet, damit kein basisches Thonerdesalz ausfällt.

Farbige Tinten und Säfte.

Da einige der künstlichen organischen Farbstoffe sehr ausgiebig sind und in wässerigen Lösungen nicht schimmeln, so eignen sie sich zur Fabrikation von Tinten.

Im Allgemeinen wendet man auf 3 Thle. Farbstoff 5 Thle. arabischen Gummi und 150 Thle. Wasser an und versetzt bei Copirtinten noch mit Glycerin. Für violette Tinte ist Methylviolett, für rothe Eosin geeignet, eine grüne Tinte kann man aus Malachitgrün erhalten.

Zur Bereitung von Stempeltinte wird empfohlen, 3 Thle. Farbstoff mit 44 Thln. Weingeist von 50 Proc. und 33 Thln. Glycerin zu mischen.

Die Tintenstifte wurden 1874 von E. Jacobsen[1]) zuerst dargestellt und von L. v. Faber (Franz. Pat. v. 26. December 1874) in den Handel gebracht.

Zu Stiften von vier verschiedenen Härtegraden werden die Materialien Anilinfarbstoff, Graphit und Kaolin nach folgenden Verhältnissen gemischt:

1. Sehr weich . .	50 Thle. Farbstoff,	37,5 Thle. Graphit und	12,5 Thle. Kaolin
2. Weich	46 „ „	34 „ „ „	24 „ „
3. Hart	30 „ „	30 „ „ „	40 „ „
4. Sehr hart . . .	25 „ „	25 „ „ „	50 „ „

Die Bestandtheile werden sehr sorgfältig zusammengerieben und gemengt; dann wird die Masse mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt, welcher durch eine durchlöcherte Platte gepresst und so in Stäbchen von bestimmter Dicke und Länge verwandelt wird. Diese Stäbchen werden wie gewöhnlich getrocknet und erhalten dabei die genügende Consistenz.

Gefärbte Firnisse.

Zur Darstellung von Glanz- oder Brillantlacken werden in Alkohol lösliche Anilinfarben, wie Fuchsin, Methylviolett, spritlösliche Azofarbstoffe, Chinophtalon etc., in Spirituslacken aufgelöst.

Färben von Wachs, Stearinsäure, Paraffin, Cerosin.

Um diese Substanzen zu färben, werden dieselben zum Schmelzen erhitzt und dann mit so viel Farbstoff versetzt, bis eine Probe

---

[1]) Wagner, Jahresber. 1875, S. 998.

nach dem Erkalten die gewünschte Nüance giebt. Diejenigen Farbstoffe, welche hierbei zur Verwendung kommen, müssen selbstverständlich in den geschmolzenen Materialien der genannten Art löslich sein. Natronsalze von Sulfosäure sind daher zu diesem Zweck nicht geeignet, wohl aber spritlösliche Azokörper, Chinophtalon, Fuchsin.

Bei der Anwendung von Stearinsäure kann man sich der Basen der basischen Farbstoffe bedienen, wobei deren stearinsaure Salze (sog. Fettfarben) entstehen.

Färben von Fetten, Oelen.

Zu diesem Zwecke eignen sich wesentlich auch die soeben genannten Farbstoffe.

Färben von Seifen[1].

Man benutzt hierzu Farbstoffe, welche in Alkalien löslich sind und dadurch nicht verändert werden.

Künstliche organische Farbstoffe als Indicatoren.

Nach den Beobachtungen von W. v. Miller[2]) eignet sich das Diphenylaminorange als Indicator bei den Titrirungen, da seine gelbe Lösung bei dem geringsten Ueberschuss von Säure in Carmoisinroth übergeht. Hingegen erleidet die gelbe Farbe der wässerigen Lösung des Farbstoffs weder durch saure kohlensaure Salze noch durch freie Kohlensäure eine Veränderung. Man kann daher die kohlensauren Alkalien, ohne dass man, wie bei Lackmus, zu erwärmen braucht, titriren. Durch Lösungen neutraler Metallsalze wird der Farbstoff nicht verändert, sondern nur durch freie Säure.

Noch empfindlicher ist nach Lunge[3]) das Methylorange, welches aber nach J. Wieland[4]) noch von dem Aethylorange übertroffen wird. Wieland verwendet eine Lösung von 0,05 Proc., wovon zwei Tropfen zur Färbung von circa 50 ccm genügen.

Ausführliche vergleichende Untersuchungen über die Verwendung von Lackmus, Methylorange, Phenacetolin, Phenolphtaleïn und Rosolsäure als Indicatoren wurden von Robert T. Thomsen[5]) angestellt.

Neuerdings ist auch der Farbstoff Congo als Indicator empfohlen worden. Er verhält sich in seinen Reactionen gegen Säuren und Alkalien umgekehrt wie Lackmus.

---

[1]) Industrieblätter (1892) S. 387. — [2]) Ber. (1878) **11**, 460. — [3]) Ber. (1878) **11**, 1994; (1885) **18**, 3290; vergl. über Dimethylamidoazobenzol: Ber. (1885) **18** Ref. 583. — [4]) Ber. (1883) **16**, 1989. — [5]) Chem. News **47**, 123, 135, 184; **49**, 32, 38, 119; **52**, 18, 29; im Auszuge Ber. (1883) **16**, 976, 1513; (1884) **17**, Ref. 116, 185, (1885) **18**, Ref. 582.

Anwendung der künstlichen Farbstoffe in der Mikroskopie.

Um Gewebe, Bacterien, Fasern etc. besser zu charakterisiren und eventuell zu unterscheiden, benutzt man vielfach künstliche organische Farbstoffe. Von diesen verwendet[1]) man vorzugsweise folgende: Methylenblau (zinkfrei), Methylviolett, Krystallviolett, Auramin, Fuchsin, Fuchsin S, Safranin, Eosin, Orange G, Bismarckbraun, Malachitgrün, Pikrinsäure, Methylorange und Congo.

Dabei ist zu bemerken, dass gefärbt werden:

a) **Pflanzenfasern direct**, auch bei Gegenwart von Alkalien oder Glaubersalz durch Congo, Methylenblau (schwach) und Safranin (schwach);

b) **Pflanzenfasern nach dem Beizen mit Tannin und Brechweinstein** durch Methylenblau (zinkfrei), Methylviolett, Krystallviolett, Safranin, Auramin, Fuchsin, Bismarckbraun, Malachitgrün;

c) **thierische Fasern direct** durch Methylviolett, Krystallviolett, Fuchsin, Auramin, Bismarckbraun, Malachitgrün;

d) **thierische Fasern** in Gegenwart von Schwefelsäure durch Fuchsin S, Orange G, Methylorange.

Verwendung von künstlichen Farbstoffen zu photographischen Zwecken[2]).

Die gewöhnlichen photographischen Platten, welche also wesentlich Jodsilber mit etwas Bromsilber enthalten, sind besonders empfindlich für die violetten und blauen Farben des Spectrums. Während die Empfindlichkeit für Roth, Gelb und Grün minimal ist und für Hellblau nur unbedeutend, steigt sie plötzlich rapid bei der Linie *G*, um von dort an allmählich bis Ultraviolett abzufallen. Aus diesem Grunde ist es erklärlich, dass die Farben von der Photographie in ganz abnormer Weise wiedergegeben werden, indem nämlich die violetten und blauen Farben wie Weiss, die grünen, gelben und rothen wie Schwarz wirken. Es steht nun aber die Lichtempfind-

---

[1]) Vergl. H. Frey, Das Mikroskop und die mikroskopische Technik. Leipzig, (W. Engelmann). H. Gierke, Färberei zu mikroskopischen Zwecken. Braunschweig, Harald Bruhn. Die Farbstoffe sind für den genannten Zweck, besonders rein dargestellt, zu beziehen von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin SO., ferner von Dr. Georg Grübler, Physiologisch-chemisches Laboratorium zu Leipzig, Dufourstr. 17. — [2]) H. W. Vogel, Ber. (1884) **17**, 1196; Verh. des Vereins zur Bef. des Gewerbefl., Sitzung vom 5. Mai 1884; Lehrbuch der Photographie. Sitzungsberichte der königl. preuss. Akademie der Wissenschaften (1886) **51**, 1205; Ber. (1873) **6**, 1305; (1875) **8**, 1635; D. R.-P. Nr. 39779; vergl. J. M. Eder, Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften XC, II. Abth. Decemberheft 1884; XCII, II. Abth. Decemberheft 1885.

lichkeit der Platten in engem Zusammenhange mit ihrer Fähigkeit, Licht zu absorbiren. Brom- und Jodsilber verschlucken gerade die blauen und violetten Strahlen und sind daher für diese empfindlich. Und dieses Princip gilt ganz allgemein. Man kann daher die Platten durch Zusatz von Substanzen, welche eine bestimmte Farbe absorbiren, welche also in dem Spectralapparat eine bestimmte Absorptionslinie zeigt, gerade für diese Farbe leicht empfindlich machen, wodurch man erreicht, dass bei der Photographie farbiger Gegenstände ausser Violett und Blau auch die übrigen Farben in ihrem richtigen Verhältniss zur Geltung kommen. Besonders geeignet sind für diesen Zweck die Farbstoffe der Eosinreihe (besonders Erythrosin B) und für Badeplatten die Mischung von Chinolinroth und Cyanin (Vogel's Azalin), also gerade diejenigen Substanzen, welche sehr schnell durch das Licht Zersetzung erleiden. Vogel bezeichnet derartige Körper als optische Sensibilatoren. Dagegen erweisen sich lichtechte Farbstoffe als nicht sensibel und daher für die Photographie unbrauchbar.

Für Gelbscheiben empfahl Vogel Aurantia. Nach Andresen[1]) eignet sich für diesen Zweck besser Auramin O, welches Blau und Violett absorbirt, ohne Grün, Gelb und Roth zu schwächen. Auch für die Negativplatten von Magerstedt[2]), welche keine Lichthofbildung zeigen, werden Anilinfarben (Fuchsin etc.) verwendet.

---

[1]) Phot. Correspondenz (1898) 25, 519. — [2]) D. R.-P. Nr. 73101 u. 77270 (Zusatz).

Specieller Theil.

1. Nitrofarbstoffe.

Wie bereits der Name andeutet, enthalten sämmtliche Nitrofarbstoffe eine oder mehrere Nitrogruppen. Aus diesem Grunde verbrennen sie beim Erhitzen lebhaft; einige verpuffen mehr oder weniger heftig. Dieses Verhalten unterscheidet sie in charakteristischer Weise von allen übrigen Farbstoffen. Sie färben gelb bis orange. Da sie zu den Säurefarbstoffen gehören, so werden sie meistens aus saurem Bade gefärbt und für Wolle und Seide verwendet. Das in seiner Constitution nicht sicher erkannte Mikadogoldgelb dient wesentlich zum Färben von Baumwolle und Leinen. Reductionsmittel führen sie in Reductionsproducte (Amidoverbindungen) über, welche durch Oxydation nicht wieder in die ursprünglichen Producte zurückverwandelt werden können.

Die nicht sulfurirten Nitrofarbstoffe (z. B. Pikrinsäure) haften gewöhnlich nicht sehr stark an der Wollfaser und werden durch kochendes Wasser heruntergezogen, auch russen die mit diesen Färbungen erzielten Färbungen ab. Dieses ist bei den sulfurirten Nitrofarbstoffen nicht der Fall.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Nitrofarbstoffe mit gelber Farbe.

Nitrosaminroth: $C_6H_4(NO_2)\cdot N{<}^{NO}_{Na}$, resp. $C_6H_4(NO_2)\cdot N{=}N\cdot ONa$ + H_2O,

ist das Natriumsalz des *p*-Nitrophenylnitrosamins[1]) und wird durch Einwirkung einer Soda- oder Aetznatronlösung auf *p*-Nitrodiazobenzolchlorid dargestellt (vergl. D. R.-P. Nr. 78874 und dessen Zusätze Nr. 80263, 81134, 81202, 81203, 81204, 81206, 84609).

---

[1]) C. Schraube u. C. Schmidt, Ber. (1894) 27, 518.

Darstellung[1]). Man trägt eine etwa 10proc. Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid aus 138 g *p*-Nitranilin rasch unter lebhaftem Rühren in 4 Liter einer auf 50 bis 60° erwärmten 18proc. Natronlauge ein. Unmittelbar nach dem Mischen beginnt in der entstandenen gelben Lösung eine Ausscheidung goldgelber Blättchen sich zu zeigen, welche beim Erkalten zunimmt. Die Menge des aus der alkalischen Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Natronsalzes des *p*-Nitrophenylnitrosamins beträgt 95 bis 96 Proc. Man filtrirt ab und trägt den Rückstand in 90proc., auf 60° erwärmten Alkohol bis zur Sättigung ein und stellt die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation hin.

Das Natriumsalz und daraus dargestellte andere Salze des *p*-Nitrophenylnitrosamins können längere Zeit auf 180° erhitzt werden, ohne dass sie explodiren, beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt lebhafte Verbrennung oder schwache Verpuffung ein. Beim Versetzen einer eiskalten Lösung eines Salzes des *p*-Nitrophenylnitrosamins mit Essigsäure wird das freie *p*-Nitrophenylnitrosamin als ein sehr schwer löslicher krystallinischer Niederschlag von blassgelber Farbe erhalten. Salzsäure führt das *p*-Nitrophenylnitrosamin in *p*-Nitrodiazobenzol über.

Der in den Handel kommende Farbstoff bildet eine gelbe, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Paste. Er färbt Seide lebhaft gelborange (D. R.-P. Nr. 82446). Mit β-Naphtol zusammen liefert er auf Baumwolle, der Luft ausgesetzt oder bei Gegenwart schwacher Säure, *p*-Nitranilinroth (D. R.-P. Nr. 81791).

$$\text{Aurantia:}\quad \underset{\displaystyle NH_4}{N}\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}.$$

Der Farbstoff, welcher auch den Namen Kaisergelb führt, wurde 1873 von Kopp[2]) erfunden. Das Handelsproduct ist das gewöhnlich stark abgeschwächte Natriumsalz oder häufiger Ammoniumsalz des Hexanitrodiphenylamins, welches durch starkes Nitriren von Diphenylamin (3 Thle.) mit überschüssiger Salpetersäure (15 Thle. von 45° B.), welche nach und nach hinzugefügt wird, erhalten wird.

Das freie Hexanitrodiphenylamin krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, bei 238° schmelzenden Prismen. Es ist in Wasser und Aether fast unlöslich, besser löslich in Alkohol. Es ist eine starke Säure und bildet beim Ersatz des Wasserstoffatoms in der Imidgruppe durch Metalle resp. Ammonium Salze.

Das Ammoniumsalz (Aurantia) krystallisirt aus Wasser in glänzenden braunrothen Nadeln. Es giebt mit Barytsalzen, Bleizucker, Kobalt- oder Nickelsalzen keine Fällung. Durch Bleiessig entsteht

---

[1]) Vergl. auch D. R.-P. Nr. 78874. — [2]) Gnehm, Ber. (1874) **7**, 1399; (1876) **9**, 1245; Mertens, Ber. (1878) **11**, 845.

ein Niederschlag. Mit Zinksalzen entsteht das schwer lösliche Zinksalz des Hexanitrodiphenylamins.

Der Farbstoff färbt Leder, Wolle und Seide in saurem Bade orange, ist nach Salkowski und Ziurek[1]) nicht giftig, erzeugt jedoch bei manchen Menschen Hautausschläge oder Blasen. Er verbrennt auf dem Platinblech unter Verknistern, grössere Partien verpuffen. Heute findet er wohl nur noch als Lichtfilter in der Photographie, kaum noch zum Färben von Wolle und Seide Verwendung. Auf der Faser wird er durch Alkalien wenig verändert. Heisse verdünnte Salzsäure entfärbt den Farbstoff nahezu. Die Lösung wird nach dem Uebersättigen mit Natronlauge rosa. Der Farbstoff ist waschecht, aber weder lichtecht noch schwefelecht.

Pikrinsäure: $C_6H_3N_3O_7$ = (Benzolring mit OH oben, NO_2 links und rechts daneben, NO_2 unten).

Die Pikrinsäure (Trinitrophenol) ist der älteste künstliche organische Farbstoff. Schon 1771 beobachtete Woulfe, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo ein Körper gebildet wird, welcher Seide gelb färbt. Von Hausmann[2]) wurden 1788 der bittere Geschmack und die sauren Eigenschaften wahrgenommen. 1799 erhielt Welter[3]) dieselbe Substanz aus Seide und Salpetersäure in krystallisirtem Zustande und bemerkte auch, dass das Kalisalz explosiv ist. Die Beziehungen der später (1834) von Dumas[4]) genauer untersuchten und Pikrinsäure (von πικρός = bitter) genannten Säure zu dem Phenol wurden 1842 von Laurent[5]) festgestellt.

Bildung. Die Pikrinsäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, *o*-Nitrophenol, *p*-Nitrophenol, α-Dinitrophenol, β-Dinitrophenol oder Phenolsulfosäure[6]). In letzterem Falle verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(OH)SO_3H + 3HNO_3 = H_2SO_4 + C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + 2H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele andere Verbindungen der aromatischen Reihe, z. B. auf Anilin, Salicylsäure, Indigo etc., wird Pikrinsäure erhalten, ferner auf dieselbe Weise aus Harzen, Seide, Wolle, Leder und anderen complicirt zusammen-

[1]) Zeitschr. f. chem. Grossgew. 3, 622. — [2]) Journ. de Phys. 1788. — [3]) Ann. chim. 29, 301. — [4]) Ann. (1834) 9, 80; (1841) 39, 350. — [5]) Ann. (1843) 43, 208. — [6]) R. Schmidt und Glutz, Ber. (1869) 2, 52; Monit. (1878) S. 1115.

gesetzten Körpern, welche demnach aromatische Substanzen enthalten. Die Gelbfärbung dieser Stoffe durch Salpetersäure beruht öfter auf der Bildung von Pikrinsäure. Früher wurde sie nach den angegebenen Methoden aus Harzen, z. B. dem Botanybaiharz von *Xanthorea hastilis*, späterhin aus Phenol dargestellt. Heute dienen dieses und die Phenolsulfosäure, welche weniger harzige Nebenproducte als das Phenol liefert, als Ausgangsmaterial.

Darstellung[1]). Man mischt gleiche Theile Phenol und concentrirte Schwefelsäure von dem specifischen Gewicht 1,84 in Gefässen von Steingut, ausgebleiten Bütten oder gusseisernen, mit Rührer versehenen Apparaten, wie sie bei der Darstellung von Nitrobenzol Anwendung finden, und erwärmt das Gemenge auf 100° vermittelst Dampf. Arbeitet man in Steingutgefässen, so wird in diese zunächst concentrirte Salpetersäure gebracht und diese nach und nach mit der Phenolsulfosäure, welche man mit 2 Thln. Wasser verdünnt hat, versetzt. Bei der Anwendung von gusseisernen Apparaten, welche Rührer besitzen, lässt man die concentrirte Salpetersäure in die Phenolsulfosäure, ohne sie mit Wasser zu verdünnen, einfliessen. Das Reactionsproduct erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche filtrirt oder ausgeschleudert und dann einige Male mit kaltem Wasser gewaschen wird, um sie von der Schwefelsäure zu befreien. Man reinigt die so erhaltene Pikrinsäure entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem $^1/_{1000}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, oder besser durch Ueberführen mit Soda in das Natriumsalz, Umkrystallisiren des letzteren und Zersetzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Natriumdisulfat.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

In Alkohol, Aether oder Benzol ist sie leicht löslich. Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in blassgelben, stark glänzenden Blättchen oder Prismen, welche bei 122,5° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein. Ihre Lösungen schmecken überaus bitter. Die Säure ist giftig.

Reductionsmittel führen je nach ihrer Art die Pikrinsäure in verschiedene Producte über. Mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium und Schwefel entsteht zunächst das früher auch als brauner Farbstoff für Wolle und Seide direct oder in Mischungen mit anderen Farbstoffen benutzte Dinitroamidophenol (Pikraminsäure): $C_6H_2(NO_2)_2NH_2.OH$ (Schmelzpunkt 165°), welches mit Basen Salze liefert und heute viel als erste Componente zur Darstellung von Azofarbstoffen dient; bei weiterer Reduction wird Nitrodiamidophenol gebildet, welches sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigt. Jodwasserstoffsäure oder Zinn und Salzsäure verwandeln die Pikrinsäure in das nur mit Säuren Salze bildende Triamidophenol.

[1]) Marzell, Journ. soc. chem. Ind. 1878.

P r ü f u n g d e r P i k r i n s ä u r e. Die Pikrinsäure des Handels enthält öfters grössere oder geringere Beimengungen, welche theils Nebenproducte ihrer Bereitung sind und durch ungenügende Reinigung nicht entfernt wurden, theils in betrügerischer Absicht zugesetzt sind. Bei einer Prüfung der Pikrinsäure ist namentlich auf folgende Substanzen Rücksicht zu nehmen: 1. H a r z a r t i g e K ö r p e r. Man löst 1 Thl. Pikrinsäure in 60 Thln. kochendem Wasser, setzt $^1/_{2000}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure zu und filtrirt. Etwa vorhandenes Harz bleibt auf dem Filter zurück. 2. O x a l s ä u r e, welche bei Anwesenheit geringer Mengen von der Fabrikation herstammen kann, lässt sich durch das Mikroskop erkennen, wobei die farblosen prismatischen Krystalle derselben leicht von den gelben rhombischen Blättchen der Pikrinsäure zu unterscheiden sind: sie lässt sich ferner leicht mit Kalkwasser resp. mit Ammoniak und Chlorcalcium ausfällen und bestimmen. 3. S a l p e t e r, G l a u b e r s a l z oder K o c h s a l z bleiben beim Ausziehen der zu untersuchenden Pikrinsäure mit warmem Alkohol, bis derselbe farblos abläuft, zurück und können nach bekannten Methoden nachgewiesen werden. 4. Z u c k e r kann in der Art bestimmt werden, dass man die Pikrinsäure genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, das Filtrat von dem pikrinsauren Kali v o r s i c h t i g im Wasserbade zur Trockne dampft und den Rückstand wiederholt mit starkem Alkohol auszieht. Das alkoholische Filtrat wird verdampft und der Rückstand auf Zucker, z. B. nach der T r o m m e r'schen Zuckerprobe, untersucht.

A n w e n d u n g. Die Pikrinsäure fand als gelber Farbstoff früher ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Heute wird sie meistens durch andere saure gelbe Farbstoffe (Naphtolgelb, Echtgelb, Chinolingelb) ersetzt.

Die Thierfaser (Seide, Wolle, Leder) wird direct durch Pikrinsäure, am besten bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure, gefärbt, während die Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen) einer Beize (Albumin oder eine Mischung von Magnesiumacetat mit essigsaurer Thonerde) bedarf.

Die Pikrinsäure giebt auf Seide und Wolle ein grünliches Gelb; sie wird aber selten dazu benutzt, um diese Fasern rein gelb zu färben, da sie nicht licht- und luftecht genug ist und auch beim wiederholten Waschen abgeht. Für Baumwolle wird sie nicht verwendet. S e i d e wird gewöhnlich unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bei 40⁰ gefärbt. W o l l e und Seide werden, um sie mit Pikrinsäure etwas echter zu färben, vorher durch Lösungen von Alaun und Weinstein genommen. Die Färbungen sind weder wasser- noch waschecht und werden durch Licht nach kurzer Zeit in ein stumpfes Orange übergeführt. Wichtiger als zur Erzeugung von Reingelb ist die Anwendung der Pikrinsäure zu M i s c h f a r b e n. Dieselben werden entweder durch Ueberfärben schon gefärbter Zeuge hervorgebracht oder durch Färben aus einem Bade, welches gleichzeitig Pikrinsäure und einen anderen Farbstoff enthält. Auf diese Weise wird mit Fuchsin Orange oder Ponceau, mit Indigo-

carmin Grün, mit Methylviolett Olive erhalten. Die Pikrinsäure fällt Leim aus seinen wässerigen Lösungen in klebrigen, gelben, fadenziehenden Massen und besitzt die Eigenschaft, enthaarte thierische Haut in Leder zu verwandeln und gleichzeitig gelb zu färben. Zum Rothfärben von Holz, Leder, Knochen, Horn, Seide, Wolle und (mit Gelatine versetzt) als Tinte empfiehlt Puscher 4 g Pikrinsäure in 250 g kochendem Wasser zu lösen und mit 8,3 g Ammoniak zu versetzen, dann 2 g Fuchsin in 50 g Alkohol zu lösen, mit 375 g Wasser zu verdünnen, mit 58 g Ammoniak zu versetzen und schliesslich beide Flüssigkeiten zu mischen. Zum Färben genügt ein- bis zweimaliger Anstrich; Elfenbein und Knochen werden vorher in ein schwaches Salpetersäure- oder Salzsäurebad gebracht. Runde Gegenstände werden einige Zeit in die Beize gelegt, Holz kann vorher mit Kleister überzogen werden.

Pikrinsäure findet ferner in geschmolzenem Zustande (Turpin) als Sprengstoff (Melinit, Lyddit) für Granatenfüllungen Verwendung.

Nachweis von Pikrinsäure auf der Faser. Alle mit Pikrinsäure gefärbten Fasern schmecken bitter. Gelb gefärbte Zeuge werden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bräunlich gelb, mit heisser Natronlauge bräunlich gelb (Lösung gelb), mit Zinnchlorür und Alkali roth (Bildung von Pikraminsäure), desgleichen mit Cyankalium (Bildung von Isopurpursäure). Aus mit Mischfarben gefärbten Zeugen wird die Pikrinsäure zuerst durch Alkohol mit gelber Farbe abgezogen. Nach Verdampfen des Alkohols wird sie in der angegebenen Weise nachgewiesen.

Martiusgelb: [Strukturformel des Naphthalinrings mit den Substituenten ONa, NO_2, NO_2].

Der Farbstoff, welcher unter den Namen Martiusgelb [B. K.], Naphtylamingelb [K.], Jaune d'or [D. H.], [M. Ly.], [S.], Manchestergelb [Lev.], [R. D.], Naphtalingelb [C.], [D.], [F.], Naphtolgelb, Jaune naphtol [S. B.] in den Handel kommt, ist das Natriumsalz oder Kalksalz des Dinitro-α-naphtols.

Er wurde bereits 1856 von Ganahl[1]) beobachtet und analysirt, aber 1864 von Martius rein dargestellt, untersucht und in die Technik eingeführt.

Das Dinitro-α-naphtol entsteht bei der Einwirkung von Salpeter-

[1]) Chem Centralbl. (1856) S. 820; Ann. 99. 240.

säure auf α-Diazonaphtalin resp. α-Naphtol[1]), α-Nitroso-α-naphtol, β-Nitroso-α-naphtol[2]), α-Nitro-α-naphtol, β-Nitro-α-naphtol[3]), α-Naphtylamin[4]) oder α-Naphtolsulfosäure[5]). Es wurde auch beim Kochen von Dinitroacetnaphtalid oder Dinitrobenz-α-naphtalid[6]) mit Kali erhalten.

Darstellung. 1 Thl. feingesiebtes α-Naphtol wird in 3 bis 4 Thle. Schwefelsäure eingetragen und das Gemenge gut durchgerührt, bis es erstarrt. Man löst nach dem Erkalten in Wasser, kuhlt die Lösung mit Eis ab und behandelt dieselbe mit einer Auflösung von Natriumnitrit in Wasser. Die salpetrige Säure liefert mit der Monosulfosaure des α-Naphtols Nitrosoverbindungen, deren Umwandlung in das Dinitronaphtol glatter geht, als wenn man mit Salpetersäure allein arbeitet[7]). Die erhaltene Nitrosoverbindung wird dann mit uberschussiger Salpetersäure von 40° B. bei 80° nitrirt. Das ausgeschiedene Dinitronaphtol wird in das Kalksalz oder Natronsalz übergeführt.

Das Dinitro-α-naphtol ist schwer in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln, welche bei 138° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen geht es nicht über. Kalte concentrirte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung; beim anhaltenden Kochen entstehen Oxalsäure und Phtalsäure. Wird eine Lösung von Dinitro-α-naphtol in concentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Trinitro-α-naphtol. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Diamido-α-naphtol. Wird eine Lösung von Dinitro-α-naphtol mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Cyankalium zusammengebracht, so entsteht die der Isopurpursäure vergleichbare Naphtylpurpursäure.

Das Dinitro-α-naphtol ist eine starke Säure, welche leicht die Kohlensäure aus Carbonaten austreibt. Die Salze sind orangegelb oder mennigroth und sind in Wasser, einige auch in Alkohol löslich. Bei Zusatz von Salzsäure werden die Lösungen der Salze unter Abscheidung der Säure entfärbt. Ammoniak verändert sie nicht, mit Kalilauge oder Natronlauge entstehen orangerothe Fällungen. Das Natriumsalz: $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$, bildet kleine, gelbrothe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kalksalz: $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ca + 6H_2O$, ein gelbes krystallinisches Pulver. Ersteres ist in 35, letzteres in 265 Thln. Wasser, ausserdem sind beide in Alkohol und Spritlacken löslich. Sie werden für sich oder mit anderen Farbstoffen gemischt in der Wollfärberei,

---

[1]) Martius, Engl. Pat. 2785 1864; Wagner's Jahresber. (1867) S. 599; Zeitschr. (1868), N. F. 4, 80. — [2]) Fuchs, Ber. (1875) 8, 629. — [3]) Liebermann u. Dittler, Ann. (1876) 183, 249, 273. — [4]) Ballò, Zeitschr. (1870), N. F. 6, 51; Ber. (1870) 3, 288. — [5]) Darmstädter und Wichelhaus Ann. (1869) 152, 299. — [6]) Hübner, Ann. (1881) 208, 332. — [7]) Vergl. Bender, Ber. (1889) 22, 996, Anm.

Seidenfärberei, bei Woll- und Teppichdruck angewendet und zeichnen sich durch eine sehr brillante goldgelbe Nüance aus. Die Güte des Handelsproductes wird durch Probefärben ermittelt. Der Farbstoff wird von der Faser durch Wasser abgezogen; die erhaltene Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure entfärbt. Wird eine gefärbte Probe in weisses Papier eingewickelt und auf 120° erwärmt, so färbt sich das Papier durch verflüchtigten Farbstoff gelb.

Der Farbstoff dient auch zum Färben von Spritlacken und Nudeln.

Naphtolgelb S: (Strukturformel: Naphthalinring mit OK, KO_3S, NO_2, NO_2)

Der von [B.], [B. K.], [By.], [C.], [C. R.], [D. H.], [J.], [M.], [Lev.], [O.], [R. F.], [S.] unter dem Namen Naphtolgelb S, von [L.] als Citronin A, von [K.] als Schwefelgelb S, von [D. H.] u. [L. P.] als Jaune acide, von [M. Ly.] als Jaune acide C in den Handel gebrachte, von Caro 1879 erfundene Farbstoff ist das Kaliumsalz, Natriumsalz oder Ammoniumsalz der 2,4-Dinitro-1-naphtol-7-sulfosäure.

Durch Behandeln von α-Naphtolmonosulfosäuren aus α-Naphtol mit Salpetersäure wird stets nur Dinitro-α-naphtol, aber keine nitrirte α-Naphtolsulfosäure erhalten. Wird dagegen die Einwirkung der Schwefelsäure auf das α-Naphtol bis über die Bildung der Monosulfosäuren hinaus gesteigert, so beobachtet man die Abnahme der Fähigkeit, Dinitro-α-naphtol zu bilden, indem Sulfogruppen eintreten, die sich nicht mehr gegen die Nitrogruppe austauschen. Schliesslich wird ein Punkt erreicht, bei dem eine nitrirte Probe nach dem Verdünnen mit Wasser klar bleibt und auf Zusatz von überschüssigem Kalihydrat sich das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure ausscheidet. In diesem Stadium ist neben anderen Sulfosäuren in überwiegender Menge eine Trisulfosäure des Naphtols entstanden.

Auf dieser Beobachtung beruht das Verfahren zur Darstellung des Naphtolgelbs S, welches der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch das jetzt erloschene D. R.-P. Nr. 10785 patentirt war.

Nach D. R.-P. Nr. 20716 (erloschen) wird Naphtolgelb S auch in der Weise dargestellt, dass man aus α-Naphtol ein Gemenge von 2 α-Naphtoldisulfosäuren darstellt, dasselbe mit salpetriger Säure in das Gemenge der beiden Nitrosonaphtoldisulfosäuren:

HO_3S–, –SO_3H, OH, NO (Naphtalinring) und HO_3S–, –NO, OH, SO_3H (Naphtalinring)

überführt und dasselbe oxydirt.

Darstellung. Nach D. R.-P. Nr. 10785 wird α-Naphtol durch rauchende Schwefelsäure zunächst in α-Naphtoltrisulfosäure übergeführt und diese nitrirt. Besser ist es, α-Naphtol durch Erhitzen mit 4 Thln. Schwefelsäure bei 120° in solche Disulfosäuren überzuführen, welche die Sulfogruppe in der Stellung 7 enthalten (in α-Naphtol-2-7-disulfosäure oder 1-Naphtol-4-7-disulfosäure), diese Säure mit salpetriger Säure in die entsprechenden Nitrosodisulfosäuren (s. oben) umzuwandeln und letztere mit Salpetersäure zu oxydiren[1]).

Die Nitrirung der Sulfosäuren nach D. R.-P. Nr. 10785 (aus α-Naphtoltrisulfosäuren) geschieht in folgender Weise: Das Sulfosäuregemisch aus 10 kg α-Naphtol und 38 kg rauchender Schwefelsäure (vgl. Bd. I, S. 219) wird mit Wasser auf 100 Liter verdünnt und in einem Steintroge mit 25 kg Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. nach und nach mit der Vorsicht vermischt, dass die freiwillig eintretende Erwärmung sich nicht über 50° steigert. Die Nitrirung kann durch gelindes Erwärmen (bis gegen 50°) unterstützt werden oder beendigt sich von selbst durch zwölfstündiges Stehen in der Kälte Aus der inzwischen gelb gewordenen Mischung scheidet sich eine reichliche Krystallisation der Binitronaphtolmonosulfosäure aus; in der Flüssigkeit verbleiben die gleichzeitig entstandenen Nitrosulfosäuren des Naphtols, unter diesen eine Bisulfosäure des Binitronaphtols. In dieser Vorschrift lässt sich die Salpetersäure durch die entsprechende Menge eines salpetersauren Salzes ersetzen. Ebenfalls kann man auch statt des rohen und schwefelsäurehaltigen Sulfosäuregemisches die daraus nach bekannten Methoden dargestellten Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren nitriren, und diese Salze entweder im ungetrennten Zustande oder durch Krystallisation getrennt und gereinigt verwenden. Ferner lässt sich die Menge und Concentration der Salpetersäure innerhalb weiter Grenzen abändern und namentlich beliebig steigern. Dagegen ist es wesentlich, dass die Nitrirung unter 100° sich ruhig und gleichmässig vollziehe, und dass sie nicht durch Mangel oder zu grosse Verdünnung der Salpetersäure bei der Bildung schlecht färbender und durch Kalihydrat unfällbarer Zwischenproducte still halte. Es empfiehlt sich, die rohen Naphtolsulfosäuren zu nitriren und die entstandenen Farbstoffe zu reinigen. Die in Krystallnadeln ausgeschiedene Binitronaphtolmonosulfosäure wird mechanisch von der Mutterlauge getrennt, aus wenig Wasser umkrystallisirt und in die Handelsform eines leicht löslichen Ammon- oder Natriumsalzes übergeführt. Oder man stellt das schwer lösliche Kaliumsalz dar und reinigt letzteres durch Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren. Die in der sauren Mutterlauge verbleibenden Nitrosulfosäuren werden an Kalk gebunden, in Form löslicher Kalisalze von dem gleichzeitig entstandenen Gyps getrennt, durch Umsetzung mittelst Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcarbonat in die entsprechenden Alkalisalze umgewandelt und letztere durch Eindampfen und Krystallisiren vollends gereinigt.

[1]) Vergl. Bender, Ber. (1889) 22, 993.

Man kann indessen auch sämmtliche Nitrosulfosäuren sofort in ihre Kalksalze überführen, aus der Lösung derselben die schwer löslichen Kalisalze der Binitrosulfosäuren abscheiden und die davon getrennte Mutterlauge eindampfen bezw. krystallisiren lassen.

Eine wissenschaftliche Untersuchung der Dinitro-α-naphtolsulfosäure wurde von P. Lauterbach[1]) ausgeführt, welche sich auf den nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellten Farbstoff bezieht.

Die Dinitro-α-naphtolsulfosäure lässt sich besonders gut aus heisser Salzsäure umkrystallisiren und wird auf diese Weise in langen, gelben Nadeln erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie nach Gräbe[2]) β-Sulfophtalsäure, und besitzt daher die oben gegebene Constitutionsformel. Die Säure und ihre Salze färben wie Naphtalingelb, besitzen jedoch vor dem letzteren die Vorzüge, dass sie beim Dämpfen nicht flüchtig sind und sich inniger mit der Faser vereinigen. Zinn und Salzsäure reduciren die Säure zuerst zu Nitroamido-α-naphtolsulfosäure, dann zu Diamido-α-naphtolsulfosäure.

Das neutrale Kaliumsalz: $C_{10}H_4(NO_2)_2(OK)SO_3K$, ist sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser löslich und bildet citronengelbe, krystallinische Krusten. Beim Erhitzen wird das Salz tiefroth und verpufft schwach. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein löslicheres, hellgelb gefärbtes, saures Salz. Durch kochende concentrirte Salzsäure wird die freie Säure abgeschieden. Das unter dem Namen Naphtolgelb S in den Handel kommende Natronsalz: $C_{10}H_4N_2O_8SNa_2$, bildet ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Salzsäure macht die Lösung hellgelb, verursacht aber keinen Niederschlag (Unterschied von Martiusgelb). Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff hellgelb. Natronlauge bewirkt keine Farbenänderung. Die Baryum- und Bleisalze sind schwer löslich.

Anwendung. Der Farbstoff ersetzt auf Seide und Wolle mit Vortheil die Pikrinsäure; schon $^1/_2$ Proc. Farbstoff vom Gewicht der Wolle giebt ein intensives Gelb. Seide färbt sich am besten in einem mit Schwefelsäure angesäuerten Bade von reinem Wasser, ohne Seife. Wolle wird ebenfalls unter Zusatz von Schwefelsäure gefärbt; ein kleiner Zusatz von Doppelchlorzinn erhöht die Lebhaftigkeit der Farbe. Auf Baumwolle kann Naphtolgelb S nicht fixirt werden.

Erkennung auf der Faser. Der Farbstoff, welcher in Verbindung mit anderen gut egalisirenden Farbstoffen auch zu Mischfarben Verwendung findet, ist gut waschecht. Durch Kochen mit Wasser wird nichts abgezogen. Wird die gefärbte Faser bis auf ca. 120° erhitzt, so verflüchtigt sich nichts von dem Farbstoff. Am Licht und an der Luft wird die gefärbte Faser bräunlich und verblasst

[1]) Ber. (1881) 14, 2028; Ind. (1881) 4, 14. — [2]) Ber. (1885) 18, 1126.

dann bald. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Faser bräunlich, nach längerem Erhitzen rothbraun, wobei die Lösung bräunlich wird.

Mischungen von Naphtolgelb S mit Nitrobromfluoresceïnen kamen als Nopalin oder Kaiserscharlach in den Handel.

2. Azoxyfarbstoffe.

Zwischen den soeben besprochenen Nitrofarbstoffen und den später folgenden Azofarbstoffen stehen einige färbende Substanzen, welche hier als Azoxyfarbstoffe zusammengefasst werden sollen, wenngleich nicht bei allen die Gegenwart der Azoxygruppe:

$$-N-N- \atop \diagdown O \diagup$$

festgestellt wurde.

Curcumin S [L.], [S. B.], [A.], [By.].

Sonnengelb, Jaune soleil, Sun yellow [G.], [L.], [S. B.], [A.], [By.], Maïs, ist das Natronsalz der Azoxystilbendisulfosäure:

$$\begin{array}{c} CH \text{———} CH \\ | \qquad\qquad | \\ NaO_3S-C_6H_3 \qquad C_6H_3-SO_3Na \\ | \qquad\qquad | \\ N \text{———} N \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Der Farbstoff wurde 1883 von J. Walter[1]) erfunden. Er dient theils direct zum Färben, theils zur Darstellung der daraus von Bender[2]) erhaltenen Diamidostilbendisulfosäure (siehe Bd. I, S. 183). Der Farbstoff entsteht durch Kochen von p-Nitrotoluolsulfosäure (Bd. I, S. 177) mit Natronlauge. Bei Anwendung von concentrirter Lauge entsteht das Curcumin S, mit verdünnter Lauge wird das Sonnengelb erhalten.

Darstellung. a) Nach Walter trägt man 1 Thl. p-Nitrotoluol in 2 bis 3 Thle. rauchende Schwefelsäure von 22 Proc. Anhydridgehalt ein und erwärmt, bis eine Probe sich vollständig in Wasser auflöst. Hierauf lässt man das ganze Reactionsproduct in 10 Thle. einer gesättigten Kochsalzlösung einfliessen. Das sich abscheidende Natronsalz der p-Nitrotoluolsulfosäure wird abfiltrirt und abgepresst. Hierauf löst man dasselbe in möglichst wenig kochendem Wasser und erhitzt es mit Natronlauge zum Kochen. Auf 10 kg p-Nitrotoluol kommt 1 kg Aetznatron zur Anwendung. Die anfangs klare Flüssigkeit färbt sich nach und nach fuchsinroth

---

[1]) Bull. Mulh. (1887), S. 99. — [2]) Ber. (1886) 19, 3227; D. R.-P. Nr. 38735.

und wird gelb und dick. Nach Beendigung der Bildung der Farbstoffe neutralisirt man das überschüssige Aetznatron mit einer Säure und dampft das Product zur Trockne ab. b) 50 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 150 bis 180 ccm kochendem Wasser gelöst und unter Kochen nach und nach mit 100 ccm Natronlauge von 33 Proc. Natronhydrat (ca. 38° B.) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst intensiv roth, dann braun. Ehe alle Natronlauge zugegeben ist, tritt eine heftige Reaction ein, welche aber gemildert wird, wenn man den Rest (60 ccm) Natronlauge zufügt (vergl. Bd. I, S. 183).

Die Farbstoffe kommen als rothbraune, in Wasser leicht mit rothgelber Farbe lösliche Pulver in den Handel. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Curcumin S mit rother, Sonnengelb mit rothvioletter Farbe. Das Sonnengelb enthält neben Curcumin S vermuthlich dessen Zersetzungsproducte, welche bei der längeren Einwirkung der verdünnten Lauge auf dasselbe entstehen. Die Farbstoffe färben Baumwolle im Salzbade, Wolle und Seide in saurem Bade gelb.

Directgelb G [K.], wird für das Natriumsalz einer Dinitrosostilbendisulfosäure:

```
            CH ———— CH
            |        |
   NaO3S   / \      / \ —SO3Na
          |   |    |   |
          |   |    |   |
           \ /      \ /
            |        |
            N ————— N
              \    /
               O2
```

gehalten. Es entsteht, wie der vorhin beschriebene Farbstoff, ebenfalls durch Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure, wenn man diese Einwirkung längere Zeit (zwei bis drei Stunden) bei 60° bis 85° vornimmt (D. R.-P. Nr. 79241). Als Zwischenproduct tritt dabei zunächst Dinitrodibenzyldisulfosäure auf.

Darstellung. Die aus 70 kg *p*-Nitrotoluol gewonnenen Presskuchen von rohem *p*-nitrotoluolsulfosaurem Natrium, entsprechend 117 kg reinem Salz, werden in 1000 Liter kochendem Wasser gelöst, mit etwas Natronlauge neutralisirt. Durch Einleiten von directem Dampf werden 1200 Liter Lösung von 85° erzielt. Im Laufe von fünf Minuten werden 400 kg Natronlauge von 40° B. zugelassen, wobei die Temperatur auf 74° sinkt, dann aber durch Reactionswärme in ca. einer halben Stunde wieder bis ca. 84° steigt. Dann hält man die Temperatur noch 40 Minuten durch Einleiten von Dampf auf 80°. Nach Abstellen des Dampfes sinkt die Temperatur im Laufe einer halben Stunde auf ca. 68°. Dann wird mit 200 kg Schwefelsäure von 60° neutralisirt, durch die Filterpresse filtrirt und der Presskuchen auf einer Spindelpresse abgepresst. (Nach H. Erdmann.)

Das Directgelb G kommt als rothbraunes, in Wasser mit röthlichgelber Farbe lösliches Pulver in den Handel, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein kirschrother Farbe löst. Es wird zum Färben von Baumwolle (im Salzbade) und Seide (in schwach saurem Bade) verwendet.

Verwandt sind mit den oben beschriebenen Farbstoffen das daraus durch Oxydation mit Salpetersäure, Chlor oder Brom (D. R.-P. Nr. 42466 und D. A. K. Nr. 10657) dargestellte Mikadogoldgelb 2G bis 8G [L.] oder Directgelb 2G, 3G [K.], welches als das Natronsalz der Dinitrostilbendisulfosäure[1]) betrachtet wird.

Andererseits entsteht durch Reduction von Directgelb G das Directorange 2R [K.], vielleicht das Natriumsalz der Azostilbendisulfosäure (D. A. Nr. 10656).

Behandelt man *p*-Nitrotoluolsulfosäure mit Alkali in Gegenwart oxydabler Substanzen (Glycerin u. a.), so entstehen Mikadoorange [L.] und Mikadobraun [L.] (D. R.-P. Nr. 46252, 48528).

3. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe enthalten als Chromophor die meistens zwei aromatische Reste verbindende Azogruppe —N=N— entweder einmal (Monoazofarbstoffe) oder mehrmals (Polyazofarbstoffe). Substanzen von dem Typus des Azobenzols, welche man auch als „Azokohlenwasserstoffe“ bezeichnet hat, z. B. das homologe Azotoluol: $C_6H_4(CH_3)N{=}N.C_6H_4(CH_3)$, das Azoxylol, das Azonaphtalin: $C_{10}H_7.N{=}N.C_{10}H_7$ etc., sind zwar gefärbt, besitzen aber keine Affinität zur Faser. Sie sind überdies in Wasser nicht löslich und können daher auch aus diesem Grunde nicht zum Färben von Faserstoffen dienen. Durch Eintritt von einer oder mehreren Sulfogruppen in die Azokohlenwasserstoffe wird zwar bewirkt, dass letztere in Sulfosäuren, welche in Wasser löslich sind, übergehen, aber diese Sulfosäuren besitzen ebenfalls kein Färbevermögen. Ebenso wenig können die Carboxylderivate von Azokohlenwasserstoffen zum Färben benutzt werden. Eine Affinität zur Faser und zugleich eine stärkere Färbung tritt erst dann ein, wenn neben der Azogruppe gleichzeitig Amido- oder Hydroxylgruppen oder beide Arten von Gruppen vorhanden sind. Oefters sind die so zusammengesetzten Substanzen resp. deren Salze, in Wasser löslich, wie z. B. das salzsaure Chrysoïdin: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2.HCl$, oder das aus Diazobenzolchlorid und Phenolnatrium entstehende Natronsalz des Oxyazobenzols. Meistens

[1]) Ber. (1893) **26**, 2234; (1897) **30**, 2618, 3097.

sind jedoch diese Azokörper, welche keine Sulfogruppe oder Carboxylgruppe enthalten, in Wasser nicht löslich, und man bedarf daher als Ausgangsmaterialien der Sulfosäuren von Aminen und Phenolen, um in Wasser lösliche und so für die Färberei geeignete Substanzen zu erhalten. In der That besteht daher der grösste Theil der in den Handel kommenden Azofarbstoffe, welche in der Zeugfärberei Anwendung finden, aus den Natronsalzen der Sulfosäuren von Oxyazoverbindungen oder Amidoazoverbindungen. Nur für bestimmte Zwecke, z. B. für gefärbte Spirituslacke, stellt man in Wasser unlösliche, aber in Spiritus lösliche Azofarbstoffe her.

Die Azofarbstoffe sind gekennzeichnet durch ihre leichte Herstellungsweise aus Diazoverbindungen und Phenolen (Oxyazofarbstoffe) oder Aminen (Amidoazofarbstoffe), ihre leichte Spaltbarkeit durch Reductionsmittel und die meistens intensiven und charakteristischen Färbungen, welche man mit ihnen beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure erhält.

Geschichte. Die Industrie der Azofarbstoffe gründet sich auf die Arbeiten von Griess über die Diazoverbindungen und deren Verhalten.

Von Griess[1]) wurde 1864 gezeigt, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine Amidoazoverbindungen entstehen. Kekulé und Hidegh[2]) erhielten 1870 durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole Oxyazoverbindungen.

Der erste Azofarbstoff, das Amidoazobenzol (siehe Bd. I, S. 133), wurde schon im Jahre 1859 von Griess[3]) durch Umlagerung des Diazoamidobenzols erhalten und beschrieben, ohne dass jedoch der Erfinder damals die Natur der Substanz erkannt hatte. 1861 erhielt Mène[4]) denselben Körper bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin. Auf dieselbe Weise wurde das Amidoazobenzol 1863 von Simpson, Moule und Nicholson fabricirt und unter dem Namen Anilingelb in den Handel gebracht.

Die Fabrikation war aber nur eine ganz unbedeutende und gab direct durchaus keine Veranlassung zu weiteren Arbeiten in technischer Richtung auf dem von Griess erschlossenen Gebiete. Erst drei Jahre später wurde die Constitution des Anilingelbs durch eine Untersuchung von Martius und Griess[5]) erkannt. Auch ein dem Amidoazobenzol ganz analog zusammengesetzter Körper, das

[1]) Ann. (1866) **137**, 60. — [2]) Ber. (1870) **3**, 233. — [3]) Ann. (1862) **121**, 262, Anm. — [4]) J. pr. Chem. (1861) **82**, 462. — [5]) Zeitschr. (1866), N. F., **2**, 132.

von Griess[1]) im Jahre 1861 aus salpetersaurem Diazobenzol und α-Naphtylamin hergestellte Anilin-azo-α-naphtylamin:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_6 . NH_2,$$

wurde in Manchester auf seine Anwendung als Farbstoff hin geprüft, aber ohne Erfolg.

Von grösserer Bedeutung war die Entdeckung des Phenylenbrauns im Jahre 1865 durch C. A. Martius[2]) und Einführung des Farbstoffs im Jahre 1866. Dieser später von Caro u. Griess[3]) für ein Salz des Triamidoazobenzols gehaltene Farbstoff wird heute noch in sehr grossem Maassstabe direct zum Färben dargestellt, während das Anilingelb als Farbstoff direct wenig (nur für Spritlacke, Butterfärbung etc.) in den Handel kommt, jedoch zur Darstellung anderer Farbstoffe in grossen Massen erzeugt wird.

Der erste Anstoss, welcher zu einer allseitigen Bearbeitung des Gebietes der Azofarbstoffe in Bezug auf deren technische Verwendung gegeben wurde, ging im Jahre 1876 von der Einführung des Chrysoïdins durch O. N. Witt[4]) aus. Das Chrysoïdin (Diamidoazobenzol) wurde Ende des Jahres 1875 von H. Caro, dann bald darauf (Januar 1876) von Witt[5]) erhalten und im Anfang des Jahres 1876 von der Firma Williams, Thomas und Dower in Brentford technisch dargestellt. Kurze Zeit darauf wurden durch Roussin[6]) Azofarbstoffe aus den damals noch seltenen Naphtolen bereitet und im Frühjahr 1877 von Poirrier unter den Bezeichnungen Orange I und Orange II gleichzeitig mit dem Dimethylorange in den Handel gebracht. Der letztere Farbstoff war unabhängig von Roussin auch von Griess[7]) und Witt[8]) entdeckt worden.

Bereits Ende 1875 und Anfangs 1876 hatte nämlich Griess bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf verschiedene Basen eine Reihe von Azofarbstoffen dargestellt, welche gegen Ende des Jahres 1876 auch von Witt aufgefunden und später als Tropäoline bezeichnet wurden. Hierzu gehörten ausser dem schon genannten Dimethylanilinorange auch das Diphenylaminorange. Witt erhielt auch dabei die Oranges von Poirrier und das sogenannte Tropäolin 0000, welches später in dem Patent Nr. 26012 beschrieben wurde, ausserdem gleichzeitig mit Poirrier ein Echtroth und Substanzen aus Diazodinitrophenol (aus Pikraminsäure). Unterdessen hatte P. Griess durch ein englisches Patent vom 4. October

---

[1]) Ann. (1866) **137**, 61. — [2]) Wagner's Jahresber. (1867), S. 610. — [3]) Zeitschr. (1867), N. F. **3**, 278. — [4]) Ber. (1877) **10**, 350, 654, 1378, 1509, 2230; (1879) **19**, 259. — [5]) Ber. (1877) **10**, 654. — [6]) Vergl. Poirrier's Bericht für die Weltausstellung in Paris 1878. — [7]) Ber. (1877) **10**, 528. — [8]) Privatmittheilung von Herrn Witt.

1877 eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen unter Patentschutz gestellt. Von diesen wurde der aus Diazodinitrophenol und Phenol entstehende (bereits December 1875 entdeckt) zuerst im Grossen dargestellt und von dem englischen Fabrikanten Joseph Storey in Lancaster unter dem Namen Lancaster Yellow in den Handel gebracht. Der Farbstoff färbte Seide sehr schön braun, wurde aber, weil er zu theuer kam, nicht lange dargestellt. Ein anderer Farbstoff des Griess'schen Patentes, welcher aus p-Diazophenolsulfosäure und β-Naphtol entsteht und den ersten rothen Azofarbstoff darstellte, wurde bald durch das Echtroth und die Ponceaux verdrängt.

Seit dem Jahre 1877 lässt sich die Geschichte der Azofarben an der Hand der langen Liste der in Deutschland patentirten Azofarbstoffe verfolgen.

Indem auf die oben [S. 8 u. ff.][1]) gegebene Zusammenstellung der geschichtlich wichtigsten Farbstoffe verwiesen wird, soll hier nur der hauptsächlichsten Repräsentanten der Azofarbstoffe gedacht werden.

Das erste deutsche Patent (Nr. 3224), welches die Darstellung von Azofarbstoffen beschreibt, ist von Griess und desselben Inhaltes, wie das oben angeführte englische vom 4. October 1877.

1878 reichten Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. ein Patent auf die Darstellung der unter dem Namen Ponceaux und Bordeaux bekannten, in grosser Menge dargestellten Farbstoffe aus den Disulfosäuren des β-Naphtols ein. In demselben Jahre meldete Grässler in Canstatt ein Patent auf das sogenannte Säuregelb (Mono- und Disulfosäure des Amidoazobenzols) an, ferner die Badische Anilin- und Sodafabrik auf die aus den Sulfosäuren der Oxynaphtaline gebildeten verschiedenen Marken Echtroth, dann Roussin und Poirrier ein Patent auf den jetzt unter dem Namen Orseilleersatz in den Handel kommenden, aus p-Diazonitrobenzol und Naphthionsäure entstehenden Farbstoff, endlich Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. ein Patent auf das Coccinin B, einen aus Diazokresolmethyläther und der β-Naphtoldisulfosäure R gebildeten Farbstoff.

Der erste (secundäre) Disazofarbstoff war der Biebricher Scharlach (Nietzki), welchem der derselben Classe angehörende Croceïnscharlach (Frank) folgte.

Als erster primärer Disazofarbstoff wurde von Wallach (1881) das Resorcinbraun erfunden.

---

[1]) Vergl. auch Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, und Heumann's Anilinfarben, Bd. III.

1884 nahm Paul Böttiger ein Patent (Nr. 28753) auf die Darstellung des aus Tetrazodiphenylchlorid und Naphthionsäure entstehenden Farbstoffs, welcher von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen Kongo in den Handel gebracht wurde. Dieser Farbstoff besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, Baumwolle direct ohne Beize zu färben. Seine Einführung in die Färberei gab den Anstoss zu der Darstellung analoger Farbstoffe, bei welchen entweder, wie bei dem Kongo, Benzidin oder dessen Homologes *o*-Tolidin oder sein Derivat Dianisidin oder andere Diamine (Diamidostilbendisulfosäure, Diamidodiphenylamin etc.) als Ausgangsmaterialien dienten. Die Naphthionsäure wurde durch andere Naphtylaminsulfosäuren, Naphtolsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren ersetzt. Auf diese Weise wurden sehr zahlreiche Farbstoffe (Kongofarben, Benzofarben, Diaminfarben) dargestellt, welche in der Färberei von Baumwolle und Wolle eine grosse Rolle spielen.

Eine weitere wichtige Neuerung war die Einführung des Naphtolschwarz [C.], als des ersten guten schwarzen Azofarbstoffs (D. R.-P. Nr. 39029 vom 3. Juli 1885).

1887 fand Green, dass das von ihm erfundene Primulin Baumwolle direct färbt, dass der auf der Faser befindliche gelbe Farbstoff sich diazotiren und die so erhaltene Diazoverbindung sich mit *β*-Naphtol, *m*-Phenylendiamin und anderen „Entwicklern" zu vom Primulin sich ableitenden Azofarbstoffen (Ingrainfarben) combiniren lässt. Diese Beobachtung begründete die Herstellung von Entwickelungsfarben aus Azofarbstoffen auf der Faser, welche entweder so erhalten werden, dass man diazotirbare substantive Azofarbstoffe auf der Faser mit salpetriger Säure behandelt und dann mit „Entwicklern" (s. oben) zusammenbringt oder in der Weise, dass man auf die auf der Faser befindlichen Azofarbstoffe Diazoverbindungen einwirken lässt (Benzonitrolfarben). In beiden Fällen werden dunklere und echtere Färbungen erhalten.

In letzter Zeit hat die früher schon von Holliday ausgeübte Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser grössere Ausdehnung angenommen. Namentlich spielt dabei das aus *p*-Nitroanilin und *β*-Naphtol erhaltene *p*-Nitranilinroth eine ganz hervorragende Rolle.

Bildung der Azofarbstoffe.

Die wichtigste und in der Technik fast ausschliesslich zur Anwendung kommende Methode zur Darstellung von Azofarbstoffen besteht in der Einwirkung der Salze — und zwar meistens der

Chloride — von Diazoverbindungen auf Amine (primäre, secundäre oder tertiäre) oder Phenole.

Die Bildung der dabei entstehenden Amido- oder Oxyazoverbindungen verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$R.N{=}N.Cl + R'.NH_2 = R.N{=}N.R'_{(-H)}.NH_2 + HCl$$
$$R.N{=}N.Cl + R'.OH = R.N{=}N.R'_{(-H)}.OH + HCl.$$

Nur in wenigen Fällen, nämlich bei der Darstellung von Amidoazobenzol und Amidoazotoluol, lässt man Diazoamidoverbindungen an Stelle der Salze von Diazoverbindungen reagiren[1]). (Vergl. Bd. I, S. 133.)

Die allgemeinen Grundsätze, welche bei der Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen gelten, finden sich in der ersten deutschen Patentschrift, welche Azofarbstoffe behandelt, von J. Peter Griess[2]), verzeichnet. Nach dieser Patentschrift werden Azofarbstoffe aus Diazophenolen und Phenolen erhalten. Es heisst daselbst: „In allen Fällen gelangen gleiche Molecüle des Diazophenols und des Phenolkörpers zur Verwendung. Da bekanntlich die Darstellung der Diazoverbindungen aus den entsprechenden Amidoverbindungen in theoretisch glatter Weise verläuft, so können auch gleiche Molecüle der letzteren und der Phenolkörper in Arbeit genommen werden. Zur Darstellung der Diazophenole bedient man sich in bekannter Weise der salpetrigen Säure oder der salpetrigsauren Salze, nebst einer zur Freimachung der darin enthaltenen salpetrigen Säure hinreichenden Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure. Der Zusammenschluss der Diazophenole mit den erforderlichen Phenolen vollzieht sich in der Kälte und in einer Lösung, welche bis zum Schluss der Operation schwach alkalisch erhalten wird. Freie Mineralsäuren verhindern die Farbstoffbildung, wogegen freie Essigsäure nicht schädlich wirkt. Das Diazophenol wird der Phenollösung langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt und schliesslich die Mischung zur Vollendung der Reaction mindestens eine Stunde sich selbst überlassen. In manchen Fällen scheidet sich der Farbstoff am Schluss der Operation in Form einer schwer löslichen Alkaliverbindung aus und kann von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und rein erhalten werden; in anderen Fällen bleibt derselbe in Lösung und wird durch Zusatz von Kochsalzlösung in Salzform oder durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in freier Form abgeschieden.“

Während man nun bei der Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Phenolen die Lösung der letzteren stets alkalisch halten muss, ist es bei der Einwirkung von Diazoverbin-

---

[1]) Zeitschr. (1866), N. F. 2, 689. — [2]) D. R.-P. Nr. 3224.

dungen auf Amine in den meisten Fällen nothwendig, in neutraler oder in saurer Lösung zu arbeiten. Bei der Anwendung von Amidosulfosäuren, z. B. von Naphtylaminsulfosäure, lässt man die Diazoverbindungen auf die alkalisch oder essigsauer gehaltenen Lösungen jener Verbindungen reagiren. In letzterem Falle fügt man einfach zu der Lösung des amidosulfosauren Salzes eine Lösung von essigsaurem Natron.

Wie oben bemerkt, vollziehen sich die Reactionen gewöhnlich glatt, so dass man das in die Diazoverbindung zu verwandelnde Amin und das mit der Diazoverbindung zu combinirende Amin oder Phenol in den durch die Moleculargewichte ausgedrückten Verhältnissen zusammenbringen muss, um zum Schluss die theoretische Ausbeute an Farbstoff zu erhalten.

Die Moleculargewichte der am meisten bei der Darstellung von Azofarbstoffen gebrauchten Substanzen sind im Folgenden zusammengestellt.

Natriumnitrit, $NaNO_2$	69
Salzsäure von 19,5° B. (31,2 Proc. HCl) . . .	117
„ „ 20° B. (32 Proc. HCl)	114
„ „ 20,5° B. (33 Proc. HCl)	110
„ „ 21° B. (33,9 Proc. HCl)	107
„ „ 21,5° B. (34,7 Proc. HCl) . . .	105
Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$	136
Soda, Na_2CO_3	106
„ $Na_2CO_3 + 10H_2O$	286
Aetznatron	40

Aethoxybenzidin	228
Aethylanilin	121
Aethylbenzylanilin	211
Aethylnaphtylamin	171
Amidoazobenzol	197
Amidoazobenzolmonosulfosäure	277
Amidoazobenzoldisulfosäure	357
Amidoazotoluol	225
Amidoazotoluolmonosulfosäure	305
Amidoazotoluoldisulfosäure	385
Amidoazoxylol	253
Amidobenzoësäure	137
Amidobenzoldisulfosäure	253
Amidobenzolmonosulfosäure s. Sulfanilsäure.	
Amidonaphtol	159

Nitrobenzidin	229
Nitrotoluidin	152
Nitroxylidin	166
Oxydiphenylamin	185
Oxynaphtoësäure	188
Phenetidin	137
Phenol	94
Phenolsulfosäure	174
Phenylendiamin	108
" salzsaures	181
Phenylendiamin-azo-naphtylamin	262
Phenylnaphtylamin	219
Pikraminsäure	229
Pyrogallol	126
Resorcin	110
Resorcincarbonsäure	154
Salicylsäure	138
Sulfanilsäure	173
" Natronsalz wasserfrei	195
" Natronsalz + $2 H_2O$	231
Tolidin	212
" salzsaures	285
Tolidinmonosulfosäure	292
Toluidin	107
" salzsaures	143,5
Toluidinsulfosäure	187
Toluylendiamin	122
Toluylendiaminsulfosäure	202
Tolylnaphtylamin	233
Xylidin	121
" salzsaures	157,5
Xylidinsulfosäure	201

Ausnahmen.

Nicht in allen Fällen verläuft die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole oder Amine quantitativ oder führt überhaupt zu der Bildung von Azoverbindungen.

Vermischt man nach Griess[1]) die wässerigen Lösungen gleicher Molecüle p-Diazobenzolsulfosäure und salzsauren Anilins und überlässt diese Mischung 24 Stunden sich selbst, so bilden sich neben Amidoazobenzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_4.NH_2\end{cases}$, welche sich als gelblichweisser Niederschlag abscheidet, salzsaures Diazobenzol und Sulfanilsäure.

Wendet man 2 Mol. Anilin an, und lässt dieselben auf 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure reagiren, so entstehen neben Amidoazobenzolsulfosäure Diazoamidobenzol, resp. Amidoazobenzol und Sulfanilsäure. Von der Amidoazobenzolsulfosäure[2]) werden im günstigsten Falle kaum 20 Proc. der angewendeten p-Diazobenzolsulfosäure gewonnen.

o-Toluidin und m-Toluidin[3]) verhalten sich dem Anilin ganz analog, insofern ihre salzsauren Salze mit p-Diazobenzolsulfosäure in Amidotoluol-azo-benzolsulfosäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases}$, salzsaures Diazotoluol und Sulfanilsäure verwandelt werden:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_3\end{cases}\!\!> + C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases} + HCl$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{cases}N{=}N\\SO_3\end{cases}\!\!> + C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}N{=}N.Cl\\CH_3\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}.$$

Bei dem salzsauren o-Toluidin verläuft nun die Reaction wesentlich im Sinne der Gleichung I, bei dem m-Toluidin im Sinne der Gleichung II.

Wendet man salzsaures p-Toluidin an, so erhält man nur salzsaures p-Diazotoluol und Sulfanilsäure.

Zum Unterschiede davon erhält man mit p-Diazobenzolsulfosäure und den beiden Naphtylaminen unter allen Umständen glatt Sulfanilsäure-azo-naphtylamine.

In gleicher Weise bemerkenswerth ist das Verhalten der p-Diazobenzolsulfosäure zu den drei Phenylendiaminen. Während das m-Phenylendiamin sich mit der genannten Diazoverbindung glatt zu der Sulfosäure des Chrysoïdins: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2\end{cases}$, combinirt, liefert das o-Phenylendiamin, analog dem Anilin, Sulfanilsäure und Azimidobenzol: $C_6H_4\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}\!\!>N$. Aus dem p-Phenylendiamin entsteht eine braune, gummiartige, nicht näher untersuchte Masse.

---

[1]) Ber. (1882) 15. 2184. — [2]) Ibid. (1882) 15. 2189. — [3]) Ibid.

Was die Stellung anbetrifft, in welcher die neu eintretende Azogruppe in den Benzolrest in Bezug auf die vorhandene Amidogruppe oder Hydroxylgruppe eintritt, so scheinen folgende allgemeine Regeln zu gelten:

1. Sobald dasjenige Kohlenstoffatom, welches mit der Amidogruppe oder Hydroxylgruppe vereinigt ist, in der Parastellung ein nur mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom hat, so tritt der Azorest an das letztere. Das Wasserstoffatom wird dabei eliminirt[1]):

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_5.OH = HCl + C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,OH\\ [4]\,N{=}N.C_6H_5\end{array}\right.$$

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + C_6H_5.NH_2 = HCl + C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,NH_2\\ [4]\,N{=}N.C_6H_5\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N{=}N\\ SO_3\end{array}\right\rangle + C_6H_5.OH = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,OH\\ [4]\,N{=}N.C_6H_4.SO_3H\end{array}\right.$$

Bei den entsprechenden Verbindungen des Naphtalins (α-Naphtylamin, α-Naphtol) findet ein ganz analoges Verhalten statt. Auch bei diesen tritt der eingeführte Azorest in die Parastellung:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,N{=}N\\ [4]\,SO_3\end{array}\right\rangle + C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,C(OH)-CH\\ \qquad\qquad\quad \| \\ [4]\,CH\text{——}CH\end{array}\right. = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,C(OH)-CH\\ \qquad\qquad\quad \| \\ [4]\,C\text{———}CH\\ \quad | \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]\,N_2\\ [1]\,SO_3H\end{array}\right.\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]\,N{=}N\\ [1]\,SO_3\end{array}\right\rangle + C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,C(NH_2)\ CH\\ \qquad\qquad\quad \| \\ [4]\,CH\text{——}CH\end{array}\right. = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,C(NH_2)-CH\\ \qquad\qquad\quad | \\ [4]\,C\text{———}CH\\ \quad | \\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]\,N_2\\ [1]\,SO_3H\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Es möge bemerkt sein, dass dieser Fall bei der Darstellung der Azofarbstoffe der gewöhnlichste ist.

2. Ist die Parastellung nicht frei, d. h. das Wasserstoffatom durch andere Atome oder Atomgruppen vertreten, so erfolgt der Eintritt des Azorestes meistens etwas schwieriger als im ersten Falle (öfters erst bei höherer Temperatur), und zwar wird dann ein in der Orthostellung befindliches Wasserstoffatom ersetzt.

Als Beispiele mögen hier folgende angeführt sein:

P. Griess[2]) beobachtete, dass die p-Diazobenzolsulfosäure sich mit der p-Oxybenzoësäure glatt zur p-Amidobenzolsulfosäure-azo-p-oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,SO_3H\\ [4]\,N{=}N.C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\,CO_2H\\ [4]\,OH\end{array}\right.\end{array}\right.$, combiniren lässt.

---

[1]) Im Folgenden sind für die Diazoverbindungen noch die älteren Kekulé'schen Formeln statt der neuerdings bevorzugten Azoniumformeln Blomstrands (vgl. Literatur Bd. I) benutzt. — [2]) Ber. (1882) 15, 2190 Anm.

E. Nölting und O. N. Witt[1]) erhielten bei der Einwirkung von p-Diazoamidotoluol aus p-Toluidin auf ein Gemenge von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin ein Amidoazotoluol, welches durch Reduction in p-Toluidin und o-Toluylendiamin überging. Das Amidoazotoluol hatte demnach folgende Constitution:

$$C_6H_4\begin{cases}[4]\,CH_3\\ [1]\,N{=}N\,[2]\,C_6H_3\begin{cases}[1]\,NH_2\\ [4]\,CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

Nach Mazzara[2]) liefert das p-Kresol mit Diazobenzol eine Oxyazoverbindung, aus welcher nach Nölting und Kohn[3]) ein Amidokresol von der Constitution: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,OH\\ [2]\,NH_2\\ [4]\,CH_3\end{cases}$ entsteht. Das Anilin-azo-p-kresol hat demnach die Formel: $C_6H_5 . N{=}N\,[2]\,C_6H_3\begin{cases}[1]\,OH\\ [4]\,CH_3\end{cases}$. Gegen andere Diazoverbindungen verhält sich das p-Kresol in ganz analoger Weise.

Lässt man Diazoverbindungen auf β-Naphtol[4]) oder β-Naphtylamin[5]) reagiren, so tritt der Azorest in die α-Stellung und zwar in Orthostellung zu der Hydroxylgruppe, resp. Amidogruppe. Dieses geht daraus hervor, dass durch Reduction der so erhaltenen Azofarbstoffe α-Amido-β-naphtol, resp. α-Amido-β-naphtylamin gebildet wird, welche die Amido- und Hydroxylgruppe, resp. die beiden Amidogruppen in Orthostellung haben, weil aus beiden Verbindungen durch Oxydation β-Naphtochinon entsteht.

Das Verhalten der Azoverbindungen, welche aus β-Naphtol und β-Naphtylamin mittelst Diazoverbindungen dargestellt werden, weicht wesentlich von dem der analogen Körper aus α-Naphtol und α-Naphtylamin ab. Während man die letzteren für wahre Oxyazoverbindungen und wahre Amidoazoverbindungen hält, welche die Gruppen —N=N—, OH und NH_2 besitzen, zählt man die aus dem β-Naphtol und dem β-Naphtylamin entstehenden Substanzen nicht mehr dazu.

Da der aus Diazobenzol und β-Naphtol entstehende Körper zum Unterschiede von dem Anilin-azo-α-naphtol:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_6\,[\alpha]\,OH,$$

in Alkali nicht löslich ist, so ertheilt ihm Liebermann[6])

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 77. — [2]) Ibid. (1879) **12**, 2367; vergl. Liebermann und v. Kostanecki, ibid. (1884) **17**, 131. — [3]) Ibid. (1884) **17**, 359; vergl. Liebermann und v. Kostanecki, ibid. (1884) **17**, 877. — [4]) Liebermann und Jacobsen, ibid. (1881) **14**, 1310, 1791; Ann. (1880) **201**, 36. — [5]) Nölting und Kohn, Ber. (1884) **17**, 362. — [6]) Ber. (1883) **16**, 2863.

die Formel $\left.\begin{array}{l} C_6H_5 . N—NH \\ \quad\quad \diagdown O \end{array}\right\} C_{10}H_6$. Dagegen hält Zincke[1]) die Verbindung für ein Hydrazon und nimmt die Zusammensetzung $\left.\begin{array}{r} C_6H_5 . N_2H \\ O \end{array}\right\} C_{10}H_6$ an.

Die aus Diazoverbindungen und β-Naphtylamin entstehenden Substanzen[2]) werden beim Kochen mit Säuren, z. B. 20procentiger Schwefelsäure, zersetzt und liefern β-Naphtylamin, Stickstoff und Phenole. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gehen sie in Acetylderivate, mit Benzoësäureanhydrid in Benzoylderivate über. Reductionsmittel spalten die Verbindungen in α-β-Naphtylendiamin und diejenigen Basen, welche als Ausgangsmaterial für die betreffenden Diazoverbindungen dienten. Da nun die aus β-Naphtylamin erhaltenen Azoverbindungen bei der Oxydation zwei Wasserstoffatome verlieren und dabei in farblose oder schwach gelblich gefärbte, sehr beständige Körper übergehen, welche zu den Azimidoverbindungen von Griess[3]) zu gehören scheinen, so bezeichnet sie Zincke[4]) als Hydrazimidoverbindungen. Für den einfachsten Körper dieser Art, welcher aus Diazobenzol und β-Naphtylamin gebildet wird, giebt er folgende Formeln:

$$\text{I.}\quad C_6H_5—N\begin{array}{c}\diagup NH \diagdown \\ \\ \diagdown NH \diagup\end{array}C_{10}H_6;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5—NH_5\diagup\begin{array}{c} N \\ | \\ NH \end{array}\begin{array}{c}\diagdown \\ \diagup\end{array}C_{10}H_6;$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5—NH—N{=}C_{10}H_6{=}NH.$$

3. Sind die Parastellung und beide Orthostellungen besetzt und nur Metastellungen frei, so tritt bei der Einwirkung von Diazoverbindungen keine Combination ein. Weder aus Tribromphenol noch aus Mesitol konnten Nölting und Kohn[5]) eine Oxyazoverbindung, noch aus Mesidin eine Amidoazoverbindung erhalten.

Verschiedene Combinationsfähigkeit.

In ganz analoger Weise, wie es von der Constitution der Amidoverbindungen und Phenole abhängt, welche Stelle der neu

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 3032. — [2]) T. A. Lawson, ibid. (1885) **18**, 796, 2422; O. Sachs, ibid. (1885) **18**, 3125. — [3]) Ibid. (1882) **15**, 1878. — [4]) Ibid. (1885) **18**, 3135; vergl. ibid. (1886) **19**, 1461; (1887) **20**, 1169. — [5]) Ibid. (1884) **17**, 358 Anm. Der Verfasser kann die auf das Mesitol bezuglichen Versuche bestatigen. Es gelang aus demselben weder mit p-Diazobenzolsulfosaure noch mit α-Diazonaphtalinsulfosaure einen Azofarbstoff darzustellen. Das Mesitol wurde unverandert wieder erhalten.

eintretende Azorest einnimmt, steht auch die Combinationsfähigkeit der genannten Substanzen mit Diazoverbindungen mit ihrer Constitution in enger Verbindung. Es ist bereits oben erwähnt worden, dass Phenole oder Amine, welche nur noch die Metastellungen frei haben, sich überhaupt nicht mehr combiniren lassen, und dass die Parakörper sich schwieriger vereinigen lassen als solche Substanzen, deren Parastelle noch unbesetzt ist. Andererseits hängt aber die mehr oder weniger schnelle und glatte Vereinigung der Amine oder Phenole mit Diazoverbindungen nicht allein von der Constitution der ersteren, sondern auch von der Natur der letzteren ab. Zur Erläuterung des Gesagten mögen einige Beispiele dienen:

Nach den Beobachtungen von S. Pfaff vereinigt sich das α-Naphtol bereits in freiem Zustande mit nicht sulfurirten oder carboxylirten freien Diazoverbindungen zu in Alkalien löslichen Azoverbindungen, während das β-Naphtol sich mit denselben Diazoverbindungen nur in alkalischer Lösung combinirt und dann in Alkalien unlösliche Substanzen liefert.

Nach Griess[1]) verhalten sich o-Nitrophenol und p-Nitrophenol insofern verschieden gegen o-Diazobenzoësäure, als nur das erstere[2]) sich damit zu einer Azoverbindung combiniren lässt. Dagegen liefert das p-Nitrophenol eine Substanz, welche offenbar die Zusammensetzung: $C_6H_4(CO_2H)N{=}N.O.C_6H_4(NO_2)$ besitzt, weil sie durch kochendes Wasser sofort in Salicylsäure, p-Nitrophenol und Stickstoff zerfällt. Sie wäre demnach entweder als das p-Nitrophenolsalz der Diazobenzoësäure oder als ein Analogon des Diazoamidobenzols zu betrachten.

Weiter gab Griess[3]) an, dass die p-Diazophenolsulfosäure sich mit Phenol nicht zu vereinigen im Stande ist, während das letztere mit fast allen übrigen Diazokörpern mit der grössten Leichtigkeit Oxyazokörper liefert.

Eigenthümlich verhalten sich gegen Diazoverbindungen die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure[4]) und die β-Naphtoldisulfosäure G, indem sie in verdünnten Lösungen mit den Diazoverbindungen des Naphtalins und Xylidins sich gar nicht combiniren lassen, dagegen sich mit Diazobenzol, Diazoazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalinsulfosäure sehr leicht vereinigen. In concentrirter Lösung werden sie auch von Diazoxylol und Diazonaphtalin in Azofarbstoffe verwandelt. Die isomeren Säuren, nämlich die β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer und die β-Naphtoldisulfosäure R,

[1]) Ber. (1884) 17, 340. — [2]) Vergl. Ber. (1883) 16, 1331. — [3]) Ibid. (1884) 17, 341. — [4]) G. Schultz, ibid. (1884) 17, 461.

zeigen dieses Verhalten nicht, sondern liefern mit allen Diazoverbindungen bereits in verdünnten Lösungen Azofarbstoffe.

Hieraus geht hervor, dass die Diazoverbindungen aus Anilin und Sulfanilsäure auf schwer combinirbare Phenole leichter reagiren als die Diazoverbindungen aus Xylidin und Naphtylamin. Am besten combinirt (kuppelt) sich die Diazoverbindung aus p-Nitranilin.

Bemerkenswerth ist weiter, dass die aus Diaminen vom Typus des Benzidins erhaltenen Tetrazoverbindungen, welche sich mit 2 Mol. eines Phenols oder Amins combiniren lassen, diese Combination in zwei getrennten Phasen vollziehen.

Lässt man z. B. 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid auf eine alkalische Lösung von 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure) einwirken, so verbindet sich das erstere zunächst mit 1 Mol. Naphthionsäure zu einem leicht fassbaren Zwischenproduct:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N{=}N\,.\,C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3\end{cases}, \\ | \\ C_6H_4\,.\,N{=}N\text{———————}\rfloor \end{array}$$

welches erst bei längerem Stehen in der Kälte, rascher beim Erwärmen mit dem zweiten Molecül der Naphthionsäure in Reaction tritt, wobei der eigentliche Farbstoff (Kongo):

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases} \\ | \\ C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{10}H_5\begin{cases}SO_3Na\\NH_2\end{cases} \end{array}$$

gebildet wird.

Lässt man das oben erwähnte Zwischenproduct nicht auf ein zweites Molecül Naphthionsäure, sondern auf eine andere Naphtylaminsulfosäure, eine Naphtolsulfosäure, oder ein anderes Amin oder Phenol einwirken, so entstehen aus drei verschiedenen Componenten gebildete Farbstoffe, welche man als gemischte Azofarbstoffe bezeichnet.

Diese Reaction, welche heute in der Farbentechnik viel Verwendung findet, ist zum ersten Male im Jahre 1883 von dem Verfasser dieses Buches bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtoldisulfosäure R beobachtet worden.

Man spricht in derartigen Fällen von drei Componenten, wobei man die Tetrazoverbindung als ersten, das erste Amin (Phenol) als zweiten, das zweite Amin (Phenol) als dritten Componenten bezeichnet.

Die Reactionsfähigkeit der einzelnen Tetrazoverbindungen ist analog wie die der Diazoverbindungen verschieden. Tetrazodiphenylchlorid wirkt energischer als das homologe Tetrazoditolylchlorid, so

dass man bei Anwendung des letzteren entweder genöthigt ist, mit einem Ueberschuss des zweiten resp. zweiten und dritten Componenten zu arbeiten oder die Reaction durch allmähliches Anwärmen zu unterstützen. Dabei ist darauf zu achten, dass durch dieses Anwärmen keine Zerstörung der noch freien Diazogruppe des Zwischenproductes eintreten darf. In diesem Falle würde nämlich die freie Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden und ein sog. umgekochtes Zwischenproduct entstehen.

Technische Darstellung der Azofarbstoffe.

Die Fabrikation der Azofarbstoffe ist eine verhältnissmässig einfache. Sie wird im Wesentlichen in Holzgefässen ausgeführt, welche meistens terrassenförmig aufgestellt (vergl. die Tafel I und II der Theerfarbstoffe von Bolley und Kopp, Thl. III) und mit hölzernen Rührwerken versehen sind.

In einem oben aufgestellten Holzfass wird das berechnete Natriumnitrit in Wasser gelöst und sodann diese Lösung langsam zu der angesäuerten Auflösung oder Vertheilung der zu diazotirenden Base (resp. Amidosulfosäure oder Amidocarbonsäure) hinzugelassen, bis ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure (Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier) vorhanden ist. Bei leicht zersetzlichen Diazoverbindungen wird durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt.

Die so hergestellte Diazo-(Tetrazo-)verbindung lässt man sodann in die saure oder alkalische Auflösung des betreffenden Amins oder Phenols unter stetem Umrühren einlaufen, wobei die Combination (Kuppelung) von Statten geht. Man lässt das Combinationsproduct gewöhnlich noch eine Zeit lang stehen und erhitzt es sodann durch Einleiten von Dampf.

Sollte der gebildete Farbstoff sich nicht vollkommen oder nur theilweise abgeschieden haben, so wird er durch Zusatz von Kochsalzlösung oder festem Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt (durch Kastenfilter oder Filterpresse), event. nochmals in einer Spindelpresse oder hydraulischen Presse abgepresst, getrocknet und event. gemahlen.

Das Fabrikationsproduct wird schliesslich durch Stellen mit Kochsalz oder Glaubersalz auf eine Type gebracht.

Wissenschaftliche Nomenclatur der Azoverbindungen.

Die Nomenclatur der Azoverbindungen wird bisher in der Literatur noch in keiner einheitlichen Weise gehandhabt.

Nach dem von Griess[1]) angewendeten Princip der Namengebung wird der in ein Phenol oder Amin eingeführte, mit N_2 verbundene einwerthige Rest, mit der Vorsilbe Azo versehen, vorangestellt. Demnach wird der aus Resorcin und Diazobenzolchlorid erhaltene Körper, $C_6H_5 . N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$, als

Azobenzol-resorcin

bezeichnet. Werden mit dem Resorcin zwei verschiedene Azoreste nach einander combinirt, so schlägt Wallach[2]) vor, das zuerst eingeführte Radical R^I vor Resorcin, das zweite R^{II} hinter dasselbe zu setzen. Die Substanz $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N \\ C_{10}H_7 . N{=}N \end{matrix}\right\} C_6H_2(OH)_2$, welche man durch Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid auf das Azobenzolresorcin erhält, würde demnach heissen:

Azobenzol-resorcin-azonaphtalin.

Lässt man jedoch Diazotoluolchlorid auf Azonaphtalinresorcin reagiren, so erhält man das

Azonaphtalin-resorcin-azotoluol.

Substanzen von dem Typus des aus Diazoazobenzol und Resorcin entstehenden Körpers: $C_6H_5 . N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N . C_6H_3(OH)_2$, welcher Azo-azobenzol-resorcin genannt wird, bezeichnet Wallach als secundäre Azoverbindungen.

K. Heumann[3]) hat vorgeschlagen, für die Benennung der Azoverbindungen eine zuerst von V. Meyer und H. Klinger[4]) benutzte Nomenclatur zu Grunde zu legen. Das Princip derselben ist folgendes. Zwischen die Reste der Molecüle, welche durch die Gruppe $-N{=}N-$ getrennt sind, wird das Wort „azo“, abgekürzt —A— gesetzt. Analog kann man sich bei Azoxyverbindungen des Wortes „azoxy“, abgekürzt —AO— für die Gruppe $\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{-N-N-}$, bei Hydrazoverbindungen des Wortes „hydrazo“, abgekürzt $-H_2A-$ für die Gruppe $-NH-NH-$ bedienen. Die durch die bezeichnete Gruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste werden mit dem Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs und nicht mit dem des Radicals belegt. Der Körper $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$ heisst demnach Benzol-azo-resorcin und nicht etwa Phenyl-azo-resorcin. Eingebürgerte Trivialnamen, wie Azobenzol, Azotoluol, Amidoazobenzol etc., werden beibehalten und nicht etwa ersetzt durch Benzol-

[1]) Ber. (1878) **11**, 2192. — [2]) Ber. (1882) **15**, 22, 2812. — [3]) Ber. (1880) **13**, 2023, (1882) **15**, 813. — [4]) Vergl. Jahresber. 1877, S. 487.

azo-benzol, Toluol-azo-toluol, Benzol-azo-anilin etc. Bei substituirten Azokörpern ist stets die ganze Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen (Cl, NO_2, SO_3H u. s. w.) aufzunehmen und nicht, wie wiederholt geschah, die Hälfte. Die Verbindung:

$$C_6H_4(SO_3H)—N=N.C_6H_4(SO_3H)$$

ist demnach als Azobenzoldisulfosäure und nicht als Azobenzolsulfosäure zu bezeichnen.

Bei der Uebertragung dieser Principien auf die oben erwähnten Diazoverbindungen schlägt Heumann vor, das betreffende Phenol, mit welchem die beiden Azoreste combinirt werden, voranzustellen. Den aus Diazobenzol und Azobenzol-resorcin (oder nach Heumann aus Benzol-azo-resorcin) erhaltenen Körper schreibt Heumann $C_6H_2(OH)_2\left\{\begin{array}{l}N=N—C_6H_5\\N=N—C_6H_5\end{array}\right.$ und bezeichnet ihn als Resorcin-disazo-benzol. Die aus Diazoazobenzol und Resorcin entstehende Substanz wird $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N=N.C_6H_5\\N=N.C_6H_3(OH)_2\end{array}\right.$ geschrieben und Benzol-disazo-benzolresorcin genannt. Diese Nomenclatur gestattet auch die Reihenfolge der eingeführten Kohlenwasserstoffreste in dem Namen auszudrücken. Man kann demnach unterscheiden Resorcin-disazo-naphtalinbenzol von Resorcin-disazo-benzolnaphtalin.

Beide Arten von Nomenclatur haben ihre Vorzüge und Mängel. Die von Heumann vorgeschlagene eignet sich zweifellos besser dazu, den betreffenden Azokörper in wissenschaftlicher Weise zu bezeichnen. Jedoch haftet auch ihr eine gewisse Schwerfälligkeit an, in Folge deren sich der Praktiker ihrer nur ungern bedient. In der Praxis will man durch den Namen gern ausdrücken, aus welcher Base und aus welchem anderen Körper (Base oder Phenol) der Azofarbstoff enstanden ist, und will sich dabei für die einzelnen Componenten der dafür üblichen Trivialnamen bedienen. Dieses gelingt aber in einfacher Weise, wenn man mit Zugrundelegung der Heumann'schen Nomenclatur die dort angewendeten Namen der Kohlenwasserstoffe durch die der betreffenden Basen ersetzt. Der Körper $C_6H_5.N=N.C_6H_3(OH)_2$, von Griess Azobenzol-resorcin, von Heumann Benzol-azo-resorcin genannt, heisst für die Praxis einfacher Anilin-azo-resorcin. Die Silbe „azo" bedeute, dass das Anilin in die Diazoverbindung verwandelt und letztere mit Resorcin combinirt sei. Das Anilin-disazo-resorcin: $\left.\begin{array}{l}C_6H_5.N=N\\C_6H_5.N=N\end{array}\right\}C_6H_2(OH)_2$, kann so leicht unterschieden werden von dem Amidoazobenzol-azo-resorcin:

$$C_6H_5.N=N—C_6H_4.N=N.C_6H_3(OH)_2.$$

Eine derartige Nomenclatur, welche der Verfasser dieses Buches in der früheren Auflage und in seinen Farbstofftabellen angewendet und welche auch von Anderen später benutzt worden ist, ist auch im Folgenden zur Verwendung gekommen.

Technische Nomenclatur der Azofarbstoffe (Handelsmarken).

Die im Handel vorkommenden Azofarbstoffe tragen keine wissenschaftlichen Namen, welche ihre Zusammensetzung angeben oder nur andeuten, sondern rein willkürliche Handelsmarken. Doch auch bei diesen findet in den verschiedenen Fabriken keine Einheitlichkeit statt. Daher kommt es, dass einerseits derselbe Azofarbstoff eine grössere Anzahl von Namen haben kann, andererseits eine Marke die verschiedensten Farbstoffe bezeichnet. Ausserdem existiren natürlich noch zahlreiche Stellungen und Mischungen der Farbstoffe mit Verdünnungsmitteln (meistens Kochsalz, Glaubersalz oder Bittersalz) oder anderen Farbstoffen, welche wiederum mit neuen Marken bezeichnet werden. Aus diesem Grunde kann man nur in wenigen Fällen sicher sein, dass unter einer bestimmten Handelsmarke auch ein einheitlicher Azofarbstoff von bestimmter Zusammensetzung zu verstehen ist.

Zur Erläuterung des Vorstehenden möge nebenstehende Tabelle dienen.

Verhalten der Azofarbstoffe.

1. Gegen Alkalien.

Azofarbstoffe, welche Hydroxylgruppen neben Sulfogruppen oder Carboxylgruppen enthalten, geben öfters verschieden gefärbte Salze und erleiden daher auf Zusatz von Natronlauge zu ihren Lösungen Veränderungen in der Nüance.

Charakteristisch ist z. B. die Verschiedenheit in dem Verhalten der aus α-Naphtol und β-Naphtol hergestellten isomeren Farbstoffe, von welchen nur die ersteren durch Natronlauge eine andere Farbe annehmen.

2. Gegen verdünnte Säuren in der Kälte.

In ganz analoger Weise, wie Azofarbstoffe mit Hydroxylgruppen durch Alkali, werden solche mit Amidogruppen oder substituirten Amidogruppen öfters durch verdünnte Säuren in Bezug auf ihre Nüance verändert. Diese Reaction ist bei einigen, z. B. bei dem Kongo und dem Methylorange, so empfindlich, dass man diese Farbstoffe als Indicatoren beim Titriren benutzen kann.

Handelsmarke	Formel	Chemische Benennung
Bismarckbraun (Phenylenbraun Vesuvin Manchesterbraun)	$C_6H_4\begin{cases}[3]NH_2\\ [1]N=N[1]C_6H_3\begin{cases}[2]NH_2\\ [4]NH_2\end{cases}\end{cases} + 2HCl$	Salzsaures Triamidoazobenzol
Echtroth A . . (Roccellin, Orseillin Nr. 3, Rubidin. Rauracienne)	$C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N=N[\alpha]\\ \quad OH[\beta]\end{cases}C_{10}H_6$	Natriumsalz des Naphthionsäure-azo-β-naphtols
Mandarin . . . (β-Naphtolorange, Chrysaureïn, Tropäolin 000, Nr. 2, Orange II)	$C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N=N[\alpha]\\ \quad OH[\beta]\end{cases}C_{10}H_6$	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-β-naphtols
Methylorange . (Orange III, Helianthin. Goldorange)	$C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N=N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases}$	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-dimethyl-anilins
Resorcingelb . (Tropäolin 0, Chrysoïn, Chryseolin, Tropäolin R)	$C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N=N[1]C_6H_3\begin{cases}[2]OH\\ [4]OH\end{cases}\end{cases}$	Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-resorcins

3. Gegen concentrirte Schwefelsäure in der Kälte.

Fast sämmtliche Azofarbstoffe liefern mit concentrirter Schwefelsäure sehr empfindliche und sehr charakteristische Farbenreactionen. Aus diesem Grunde ist dieses Reagens in den meisten Fällen ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung der Farbstoffe. Auch kann es gewöhnlich dazu dienen, in einem Gemenge die einzelnen Bestandtheile nachzuweisen. Zu diesem Zwecke übergiesst man die zu prüfenden Substanzen in einem Porcellanschälchen mit Schwefelsäure und beobachtet durch Neigen der Schale, ob die einzelnen Partikeln der Farbstoffe sich mit gleicher Farbe lösen oder ob neben der Hauptfarbe sich anders gefärbte Streifen zeigen.

In Bezug auf die Constitution der Farbstoffe zeigen sich in den Nüancen der schwefelsauren Lösungen und in Folge dessen auch in den Absorptionsspectren einige Regelmässigkeiten.

Z. B. ist die Nüance der Farbstoffe aus[1]):

Amidoazobenzolsulfosäuren	+ β-Naphtol	grün
Amidoazobenzol u. Homologen	+ β-Naphtolsulfosäuren	rothviolett
Amidoazobenzolsulfosäuren	+ β-Naphtolsulfosäuren	blau

4. Gegen Salzsäure beim Kochen.

Einige Azofarbstoffe, z. B. das Amidoazobenzol, erleiden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure eine Spaltung, und zwar in der Weise, dass sie gleichzeitig reducirt und oxydirt, resp. chlorirt werden. Das Amidoazobenzol wird in Phenylendiamin, Anilin und Chinon, resp. deren Chlorderivate umgewandelt[2]).

5. Gegen Schwefelsäure beim Kochen[3]).

Azofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenyl-β-naphtylamin oder Tolyl-β-naphtylamin erhalten werden, liefern beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure einerseits diejenigen Basen, beziehungsweise deren Sulfosäuren, aus denen die Diazoverbindungen hervorgingen, andererseits Naphtazine.

Z. B. liefert der einfachste Azofarbstoff dieser Classe, das Sulfanilsäure-azo-phenyl-β-naphtylamin, beim Kochen mit Schwefelsäure Sulfanilsäure und Phenonaphtazin:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\ N{=}N{-}C_{10}H_6{-}NH{-}C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\ NH_2\end{cases} + C_{10}H_6\left|\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right|C_6H_4.$$

6. Verhalten gegen Salpetersäure.

Von Salpetersäure werden die Azofarbstoffe ziemlich leicht angegriffen[4]) und sowohl nitrirt, als auch unter Elimination der Azogruppe gespalten und dabei in Nitroderivate von Phenolen, resp. Basen umgewandelt. Man bedient sich öfters dieser Reaction, um Azofarbstoffen einen gelberen Ton zu ertheilen und sie beständiger gegen verdünnte Säuren zu machen, z. B. wird das Diphenylaminorange, welches von verdünnter Schwefelsäure roth gefärbt wird, durch successive Behandlung mit Salpetersäure in zwei Azokörper umgewandelt, welche gelber sind als das Ausgangsmaterial, und von denen der eine, das sogenannte Curcumeïn (Neugelb etc.), nur wenig, der andere (Azogelb) gar nicht von Schwefelsäure verändert wird.

---

[1]) Vergl. Ber. (1880) **13**, 1840. — Ueber die Absorptionsspectren der Lösungen von Azofarbstoffen in Schwefelsäure vergl. Vogel, Ber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1887, **34**, 715. Ferner Ber. (1889) **22**, 634, 2062. — [2]) O. Wallach und A. Kölliker, Ber. (1884) **17**, 395. — [3]) Witt, ibid (1887) **20**, 571. — [4]) Vergl. ibid. (1884) **17**, 272.

7. Verhalten gegen Chlor und Brom.

Sämmtliche Azofarbstoffe werden sehr leicht durch Chlor oder Brom verändert und meist unter Abspaltung der Azogruppe in Halogenderivate von Phenolen verwandelt. Einige werden auch in Substitutionsproducte übergeführt[1]).

8. Verhalten gegen Reductionsmittel.

Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Wasser, Zinkstaub und Ammoniak oder Natronlauge, Zinkstaub und verdünnte Säuren, Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür etc., spalten die Azogruppe und verwandeln sie in zwei Amidogruppen:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ N \end{cases} \\ \qquad\quad\, \| \\ C_6H_5 . N \end{matrix} + 2H_2 = C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + C_6H_5 . NH_2.$$

Hieraus geht hervor, dass bei der Reduction diejenige Base wieder erhalten wird, welche zu der Darstellung der Diazoverbindung diente. Dagegen wird die Substanz, welche mit der Diazoverbindung zu dem Azofarbstoff combinirt wurde, in ihre Amidoverbindung umgewandelt.

Bei denjenigen Azofarbstoffen, welche durch Einwirkung von Diazoazobenzolsulfosäure auf Phenole entstehen, gelingt es durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub die zur Anwendung gekommene Amidoazosulfosäure abzuspalten, ohne dass eine Spaltung derselben eintritt.

Die Reduction (Spaltung) der Azofarbstoffe ist ein sehr wichtiges Hülfsmittel zur Analyse derselben.

Ist der erste Component eine mit Wasserdampf flüchtige Base (Anilin, Xylidin), so geht diese beim Kochen der wässerigen Lösung des Azofarbstoffs mit Zinkstaub oder Zinkstaub und Alkali mit den Wasserdämpfen über und kann meistens leicht durch Reactionen und Herstellung von Derivaten (z. B. Acetylproduct) festgestellt werden. Ist der erste Component hingegen eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Base (z. B. Benzidin), so findet sich dieselbe in der von Zinkstaub abfiltrirten Lösung. Unlösliche Basen bleiben beim Zinkstaub und sind durch Alkohol herauszuziehen.

Wenn der erste Component eine Amidosulfosäure ist, so reducirt man die Azofarbstoffe am besten mit Zinnchlorür und Salzsäure und untersucht den dabei entstehenden, von den löslichen Zinnverbindungen abfiltrirten Rückstand.

---

[1]) Vergl. Ber. (1884) 17, 272.

Diese Methode der Reduction von Azofarbstoffen ist auch für flüchtige und nicht flüchtige in Wasser lösliche Basen meistens empfehlenswerther, da die Azofarbstoffe durch die saure Zinnchlorürlösung glatter als durch Zinkstaub und Alkali, welches Mittel öfters zu Verharzung führt, gespalten werden.

Witt[1]) empfiehlt diese Methode in der Weise anzuwenden, dass man 1 g des gereinigten (krystallisirten oder wenigstens von Dextrin, Glaubersalz u. dergl. befreiten) Farbstoffes in einer gerade ausreichenden Menge siedenden Wassers (ca. 10 ccm) löst. Sobald der Farbstoff klar gelöst ist, entfernt man die Lösung vom Feuer und setzt 6 ccm der Reductionsflüssigkeit hinzu, welche aus einer Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,19) hergestellt ist. Fast immer erfolgt dann die Reduction sehr rasch, öfters unter stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit. Je nach der Natur der untersuchten Substanz erfolgt dann meistens eine Ausscheidung der Reductionsproducte, öfters in der Wärme, manchmal erst beim Erkalten. Von dieser Ausscheidung wird abfiltrirt.

Basen, wie Anilin, gehen in das Filtrat, Amidosulfosäuren bleiben ganz oder theilweise im Rückstande mit den Reductionsproducten des zweiten Componenten.

Zur Erkennung der Amidoverbindungen des zweiten Componenten bedarf es grösserer Uebung und Erfahrung, welche man sich am besten dadurch aneignet, dass man zuerst eine grössere Anzahl von Farbstoffen, welche aus demselben ersten Componenten (am besten Anilin) und den bekanntesten, am häufigsten angewendeten zweiten Componenten bestehen, darstellt. Sodann reducirt man die betreffenden Farbstoffe neben einander und stellt mit ihren Reductionsproducten und denen des neuen Farbstoffs dieselben Reactionen an[2]).

Z. B. geben Farbstoffe aus Naphtylaminsulfosäuren (als zweiten Componenten) Naphtylendiaminsulfosäuren, deren Phenanthrencondensationsproducte (Chinoxaline) mit concentrirter Schwefelsäure charakteristische Färbungen liefern.

Die Reductionsproducte von Farbstoffen aus Naphtolsulfosäuren (als zweiten Componenten) sind meistens durch charakteristische Färbungen ihrer Oxydationsproducte, die an der Luft oder mit Oxydationsmitteln (z. B. Kupfervitriol) entstehen, erkennbar, und von isomeren oder analogen Producten zu unterscheiden.

---

[1]) Ber. (1888) **21**. 3471. — [2]) Vergl. Witt. Ber. (1886) **19**. 1719; (1888) **21**, 3468.

Anwendung der Azofarbstoffe.

Die Verwendung der Azofarbstoffe ist eine sehr mannigfaltige. Sie hängt auf das Engste mit ihrer Constitution zusammen.

Die meisten Azofarbstoffe sind die Natronsalze von Sulfosäuren und dienen in der Wollfärberei und Baumwollfärberei. Man färbt die Wolle gewöhnlich aus einem mit Schwefelsäure und Glaubersalz, resp. Natriumdisulfat (Weinsteinpräparat) versetzten Bade. Eine bestimmte Classe, welche aus Paradiaminen erhalten wird, findet als direct ziehende Farbstoffe eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Baumwollfärberei. (Vergleiche Kongogruppe.) Weniger bedient man sich der Azofarbstoffe in der Seidenfärberei. Nicht unbeträchtliche Mengen von Azofarbstoffen der genannten Art werden zu Lackfarben (für bunte Papiere) verwendet.

Gegen derartige Azofarbstoffe tritt die Menge der nur in Spiritus löslichen, keine Sulfogruppe enthaltenden sehr zurück. Von diesen dienen einige in Lacken aufgelöst für Anstriche von Metallwaaren oder zum Färben von spirituösen Flüssigkeiten. Einige von diesen Farbstoffen werden auch zum Färben von Fasern benutzt, und zwar derart, dass man die Farbstoffe erst auf der Faser selbst erzeugt. Dieses kann einfach in der Weise, wie bei der Darstellung der Azofarbstoffe überhaupt, durch Zusammenbringen von Phenolen mit Diazoverbindungen auf der Faser[1]) geschehen, oder seltener, indem man nach Durand und Huguenin (Narceïn) und A. Spiegel[2]) (Azarin) aus den spritlöslichen Farbstoffen und Natriumdisulfit in Wasser lösliche Verbindungen vom Typus $R—NH—N(SO_3Na)—R'$ herstellt, die Faser damit imprägnirt und sodann durch Alkalien, salpetrige Säuren etc. den Farbstoff hervorruft.

Eintheilung der Azofarbstoffe[3]).

Die Azofarbstoffe[4]) enthalten die Azogruppe entweder nur einmal und heissen dann Monoazofarbstoffe oder zweimal,

---

[1]) Holliday, E. P. Nr. 2757 (1880) und Nr. 1638 (1881); Wagner's Jahresb. (1881) 876; (1883) 1106; Ind. (1881) 4, 204; Deutsche Färberztg. (1887) 85; Grässler, D. R.-P. Nr. 14950. — [2]) Ber. (1885) 18, 1479; vergl. D. R.-P. Nr. 29067 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Bruning. — [3]) Vergl. O. Wallach, Ber. (1882) 15, 23, 2812; Griess, Ber. (1883) 16, 2028, bezeichnet die Disazoverbindungen als Azotripel-, die Trisazoverbindungen als Azoquadrupelverbindungen. — [4]) Vergl. G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen, organischen Farbstoffe; K. Heumann, Die Anilinfarbstoffe, Bd. 3 u. 4.

wobei sie Disazofarbstoffe genannt werden. Seltener sind Trisazofarbstoffe mit drei oder Tetrakisfarbstoffe mit vier Azogruppen.

Monoazofarbstoffe.

1. Amidoazoverbindungen.

Einige Amidoazoverbindungen, welche sowohl als spiritus- resp. fettlösliche Farbstoffe zum Färben von Spirituslacken und Fetten (Kunstbutter) Verwendung finden, andererseits auch als Ausgangsmaterialien für secundäre Disazofarbstoffe dienen, nämlich das Amidoazobenzol und Amidoazotoluol, sind bereits im ersten Bande dieses Buches S. 133 und 136 beschrieben worden. Durch Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure gehen diese beiden Verbindungen in Mono- und Disulfosäuren über, welche theils als gelbe Wollfarbstoffe (Säuregelb, Echtgelb), theils als Ausgangsmaterialien für secundäre Disazofarbstoffe benutzt werden.

Chrysoïdin[1]: $C_{12}H_{13}N_4Cl = C_6H_5.N{=}N[1]C_6H_3\begin{cases}[2]NH_2\\ [4]NH_2.HCl\end{cases}$

Das salzsaure, unsymmetrische Diamidoazobenzol wurde im December 1875 von Caro und bald darauf im Januar 1876 von O. N. Witt aus salzsaurem Diazobenzol und m-Phenylendiamin dargestellt. Die Firma Williams, Thomas und Dower in Brentford und Fulham bei London brachte es im April 1876 unter dem Namen Chrysoïdin in den Handel.

Darstellung. Man mischt verdünnte Lösungen von salzsaurem Diazobenzol mit einer verdünnten Lösung von m-Phenylendiamin. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich der Farbstoff aus, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Um die freie Base zu erhalten, wird das Salz aufgelöst, die Base mit Ammoniak ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Die freie Base, das Diamidoazobenzol, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin löslich und krystallisirt in feinen, gelben, bei 117,5° schmelzenden Nadeln. Zinnchlorür reducirt das Diamidoazobenzol unter Entfärbung zu einem Gemenge von Anilin und 1.2.4-Triamidobenzol.

Das Diamidoazobenzol liefert mit 1 Mol. Säure gut krystallisirende, beständige Salze. Von diesen kommt das salzsaure Salz: $C_{12}H_{12}N_4.HCl$, als Chrysoïdin in den Handel. Es bildet ein braunrothes, krystallinisches Pulver oder feine Nadeln oder

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. (1877) 10, 213; O. N. Witt, ibid. (1877) 10, 350, 654; Griess, ibid. (1877) 10, 388.

schwarze, glänzende Krystalle, welche im durchfallenden Lichte tiefroth gefärbt und in Wasser mit braunrother Farbe löslich sind. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die heiss gesättigten, vier- bis fünfprocentigen Lösungen erstarren, zumal wenn etwas Säure zugesetzt ist, zu einer blutrothen Gallerte, die aus haarfeinen Nadeln besteht; beim Einstreuen in concentrirte Schwefelsäure färbt es sich gelbbraun, beim Verdünnen mit Wasser zuerst roth, dann wieder orangegelb. Es färbt Wolle und Seide direct, Baumwolle besser nach vorhergegangenem Beizen mit Tannin orange; in Mischung mit Safranin liefert es auf Baumwolle ein hübsches Scharlach. Durch überschüssige Säure wird das Chrysoïdin roth gefärbt, dabei entstehen die unbeständigen zweisäurigen Salze.

Erkennung auf der Faser. Durch concentrirte Schwefelsäure gelb, durch concentrirte Salzsäure roth gefärbt. Mit Salzsäure und Zinnchlorür Entfärbung.

Das Chrysoïdin besitzt eine so grosse Absorptionsfähigkeit für die chemisch wirksamen Strahlen des Spectrums (wobei es sich langsam zersetzt), dass eine Lösung desselben in dünnem Schellackfirniss von Photographen vielfach benutzt wird, um die Fenster der Dunkelkammern mit einem für chemische Strahlen ganz undurchlässigen Ueberzug zu versehen (Bardy, Eder und Toth).

Säuregelb: $C_{12}H_{10}N_3SO_3Na$ und $C_{12}H_9N_3S_2O_6Na_2$.

Dieser im Jahre 1878 von H. Caro und Grässler entdeckte Farbstoff, welcher auch unter den Namen: Säuregelb G, Echtgelb oder Echtgelb G, Jaune acide, Solidgelb oder Neugelb in den Handel kommt, besteht aus einem Gemenge von Natronsalzen der Monosulfosäure und der Disulfosäure des Amidoazobenzols, von denen das Salz der letzteren Säure den Hauptbestandtheil des Farbstoffs ausmacht.

Darstellung. Nach dem D. R.-P. Nr. 4186 von Grässler wird 1 Thl. Amidoazobenzol bei mässiger Temperatur in 3 bis 5 Thle. rauchende Schwefelsäure eingerührt, und das Gemisch später etwas angewärmt. Je nach der Menge der rauchenden Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung entsteht mehr oder weniger Mono- oder Disulfosäure. Diese Säuren lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze oder Kalksalze in Wasser von einander und von der Schwefelsäure trennen.

Das Säuregelb kommt als ein gelbes Pulver in den Handel. Es löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung. Das Säuregelb ist ein gelber Farbstoff, welcher aber selten für sich allein, sondern

mehr zur Erzielung von Mischfarben — an Stelle von Curcuma oder Gelbholz — angewendet wird. In diesem Falle wird es mit Echtroth, Fuchsin S, Indigocarmin etc. zu Braun, Olive, Dunkelgrün etc. gemischt. Es dient hauptsächlich in der Wollfärberei. Wolle wird unter Zusatz von Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat (Natriumdisulfat) gefärbt, Seide in gebrochenem Seifenbade. Für Baumwolle eignet sich der Farbstoff nicht.

Das Säuregelb dient ausserdem zur Darstellung von Disazofarbstoffen, z. B. von Biebricher Scharlach.

Erkennung auf der Faser. Salzsäure färbt die mit Säuregelb gefärbte Faser roth, Ammoniak verändert sie wenig. Beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Amidoazobenzolmonosulfosäure: $$C_6H_4 \begin{cases} [4] NH_2 \\ [1] N \end{cases} \\ \qquad \| \\ C_6H_4 \begin{cases} [1] N \\ [4] SO_3H \end{cases}.$$

Darstellung. Die Amidoazobenzolmonosulfosäure wird durch vorsichtiges Sulfuriren von salzsaurem Amidoazobenzol mit rauchender Schwefelsäure (mit ca. 23 Proc. Anhydrid) dargestellt. Man trägt z. B. 1 Thl. salzsaures Amidoazobenzol in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure, welche durch ein Kältegemisch abgekühlt ist, langsam ein und trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Man setzt dann nach und nach ca. 2 Thle. rauchende Säure hinzu, bis eine herausgenommene Probe sich in verdünnter Natronlauge beim gelinden Erwärmen auflöst. Das Reactionsproduct wird sodann in Eiswasser gegossen, der Niederschlag von der sauren Lösung abfiltrirt und abgepresst. Die Presskuchen werden darauf mit Wasser angerührt, der Brei mit Kalkmilch versetzt, bis alkalische Reaction eintritt, und filtrirt. Dabei geht die Disulfosäure als Kalksalz in Lösung, während das Kochsalz der Monosulfosäure zusammen mit Gyps auf dem Filter bleibt. Aus dem Kalksalz wird sodann die Säure in Freiheit gesetzt.

Selbstverständlich kann man auch zur Darstellung der Amidoazobenzolmonosulfosäure von dem Gemisch dieser Säure mit der Disulfosäure ausgehen, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Säuregelb erhalten wird.

Die Amidoazobenzolmonosulfosäure ist schwer in Wasser löslich. 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0168 g Säure. In Aether, Alkohol oder Chloroform ist sie fast unlöslich. Aus einer kochend heissen Lösung ihres Ammoniaksalzes mit Salzsäure gefällt bildet sie gelblichweisse, mikroskopische Nädelchen, welche nach dem Auswaschen lachsfarbig werden. Sie ist Anfangs geschmacklos, hintennach aber schmeckt sie schwach bitter und schliesslich stark süss. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür geht sie zunächst in eine

Hydrazosäure über; bei weiterer Einwirkung wird sie in Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin gespalten. Salpetrige Säure führt sie in Diazo-azobenzolsulfosäure über, welche zu der Darstellung von Croceïnscharlach und anderen Azofarbstoffen dient.

Salze. Die Salze der Amidoazobenzolmonosulfosäure sind sämmtlich gelb gefärbt. Mit Säuren färben sie sich röthlich. Das Ammoniaksalz krystallisirt in glänzenden, orangegelben Blättchen oder in büschelförmigen Nadeln. — Das im Säuregelb enthaltene Natronsalz: $C_{12}H_{10}N_3SO_3Na$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. — Das Kalksalz: $[C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in schönen, gelben, perlmutterglänzenden Blättern, die leicht verwittern. In 1000 Thln. Wasser von 18,5° lösen sich 2,58 Thle. des Salzes. — Das Barytsalz: $[C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3]_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in rothgelben, glänzenden Nadeln; bei 24° lösen sich 6,4 Thle. in 100000 Thln. Wasser. Das Salz ist auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Amidoazobenzoldisulfosäure:

$$C_{12}H_{11}N_3S_2O_6 = C_6H_4 \begin{cases} [4] SO_3H \\ [1] N{=}N[1] C_6H_3 \begin{cases} [4] NH_2 \\ [?] SO_3H \end{cases} \end{cases}$$

Ein Gemenge dieser Säure mit der Amidoazobenzolmonosulfosäure wird bei der Sulfuration des salzsauren Amidoazobenzols behufs Darstellung von Säuregelb nach dem von Grässler[1]) im Jahre 1878 entdeckten Verfahren erhalten. Beide Säuren können durch die Kalksalze getrennt werden, da das Kalksalz der Disulfosäure in Wasser leicht löslich, das der Monosulfosäure sehr schwer löslich ist.

Darstellung. 1. Nach einem Patente von R. Krügener[2]) werden 50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 kg salzsaures Amidoazobenzol in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60 bis 70° (im Inneren) allmählich so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Aetznatron. — 2. Griess[3]) empfiehlt von der Monosulfosäure des Amidoazobenzols auszugehen und 1 Thl. derselben mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure so lange auf etwa 100° zu erhitzen, bis auf Zusatz von Wasser zu einer herausgenommenen Probe keine feste Substanz mehr abgeschieden wird. Sodann wird das ganze Reactionsproduct mit 3 Thln. Wasser, hierauf mit so viel starker Salzsäure vermischt, bis die gebildete Amidoazobenzolsulfosäure so gut wie vollständig ausgeschieden ist. Sie wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und abgepresst. Man reinigt sie durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure.

Die Amidoazobenzoldisulfosäure ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in stark glän-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 4186; D. R.-P. Nr. 7094 (Zusatz zu D. R.-P. Nr. 4186). — [2]) D. R.-P. Nr. 16482. — [3]) Ber. (1882) 15, 2187.

zenden, violetten Nadeln, welche in trockenem Zustande nach und nach zu einem braunvioletten Pulver verwittern. Von Alkohol wird sie leicht gelöst, aber aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether wieder abgeschieden. Wolle und Seide wird von ihr gelb gefärbt. Durch Zinn und Salzsäure wird sie zu Sulfanilsäure und Diamidobenzolsulfosäure reducirt. Durch salpetrige Säure geht sie in eine Diazo-azobenzoldisulfosäure über, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. des Biebricher Scharlachs, Verwendung findet.

Das Barytsalz: $C_{12}H_9N_3S_2O_6Ba + 7^1/_2 H_2O$, ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln.

Das Natronsalz: $C_{12}H_9N_3S_2O_6Na_2$, macht den Hauptbestandtheil des käuflichen Säuregelbs aus.

Dimethylanilinorange[1]):

$$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na = C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3Na\\ [1]N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Syn. Methylorange, Dimethylorange, Helianthin, Goldorange, Orange III, Tropäolin D.

Der im Jahre 1875 von P. Griess, 1876 von Witt und Roussin entdeckte Farbstoff ist das Ammoniaksalz oder häufiger das Natronsalz des p-Sulfanilsäure-azo-dimethylanilins. Die freie Säure, welche die Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{15}N_3SO_3 = C_6H_4\begin{cases}[4]SO_3H\\ [1]N{=}N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\end{cases} \text{(Mol.-Gew. 305)}$$

besitzt, entsteht bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure (aus gewöhnlicher Sulfanilsäure) auf salzsaures Dimethylanilin. Sie bildet rothviolette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelbbrauner Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung; durch Reduction mit Zinnchlorür entsteht Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin.

Der Farbstoff bildet ein orangegelbes Pulver, welches leicht in kochendem, schwerer in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist und sich beim Erkalten der heissen Lösung in glänzenden Blättchen abscheidet. Das Dimethylanilinorange wird wenig angewendet, weil es eine sehr grosse Empfindlichkeit gegen Säuren besitzt, indem es dadurch roth gefärbt wird. Aus diesem Grunde ist es wiederholt als Indicator bei Titrirungen empfohlen worden. Seide und Wolle wird unter Zusatz von Zinnchlorid, Alaun oder Essigsäure gefärbt. Auf Baumwolle, welche zuerst mit zinnsaurem

[1]) Ber. (1877) 10, 528.

Natron, dann mit abgestumpftem Alaun gebeizt ist, kann es ziemlich gut fixirt werden. Kalksalze liefern das schwerlösliche Kalksalz der Farbsäure, welches in Blättchen krystallisirt.

Erkennung auf der Faser. Salzsäure färbt roth, concentrirte Schwefelsäure gelb.

Metanilgelb: $C_{18}H_{14}N_3SO_3Na = C_6H_4 \begin{cases} [3]\, SO_3Na \\ [1]\, N{=}N \cdot \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} NH. \end{cases}$

Dieser zuerst von K. Oehler in den Handel gebrachte, auch unter dem Namen Orange MN bekannte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von m-Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin in alkoholischer Lösung. Er bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in Wasser mit orangegelber Farbe löst. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure fuchsinroth; Natronlauge verändert ihre Farbe nicht. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Farbstoff mit violetter Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht eine fuchsinrothe Färbung.

Der Farbstoff wird in derselben Weise wie das unten beschriebene Diphenylaminorange angewendet.

Diphenylaminorange:

$$C_{18}H_{14}N_3SO_3Na = C_6H_4 \begin{cases} [4]\, SO_3Na \\ [1]\, N{=}N \cdot \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} NH. \end{cases}$$

Dieser 1876 von Witt, 1877 von Griess und Roussin entdeckte Farbstoff, welcher auch unter dem Namen Orange IV, Tropäolin 00, Orange N, Säuregelb D, Diphenylorange, Jaune d'aniline, Säuregelb, Orange GS, Neugelb in den Handel kommt, ist das Ammoniaksalz, Natronsalz oder Kalisalz des p-Sulfanilsäure-azo-diphenylamins: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\, SO_3H \\ [4]\, \left.\begin{matrix} N{-}N\,[1] \\ C_6H_5 \cdot NH\,[4] \end{matrix}\right\} C_6H_4. \end{cases}$

Diese Säure wird erhalten, wenn man p-Diazobenzolsulfosäure auf eine Lösung von Diphenylamin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure einwirken lässt. Reine Diazobenzol-p-sulfosäure reagirt auf eine neutrale, alkoholische Lösung von Diphenylamin nicht. Sie bildet violette Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind. Durch Zinnchlorür wird die Säure in Sulfanilsäure und Amidodiphenylamin gespalten. Salpetersäure führt sie theils in Nitroproducte, theils unter Abspaltung der Sulfogruppe in nitrirte Diphenylamine über. (Vergl. Curcumeïn, Azogelb.)

Das Natronsalz, Ammoniaksalz und Kalisalz sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; die ersten beiden krystallisiren in goldglänzenden Blättchen, das Kalisalz bildet lange, flache Nadeln. Auf Zusatz von Säuren zu den Salzen wird die Farbsäure in rothvioletten Nadeln abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauvioletter Farbe, welche beim Verdünnen in Rothviolett übergeht. Kalksalze, Barytsalze, Zinnchlorid, essigsaure Beizen oder Eisenchlorid geben Niederschläge der betreffenden schwerlöslichen Salze. Das Anilinsalz verwandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin in Indulin. Der Farbstoff ist ein guter Indicator beim Titriren, weil er durch den geringsten Ueberschuss freier Säure (jedoch nicht durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Metallsalzlösungen) geröthet wird (v. Miller, Lunge, Danilewski). In der Färberei dient er sowohl zur Herstellung von verschiedenen Nüancen Orange als auch zur Mischung mit Echtroth, Fuchsin S, Marron S und Indigocarmin für Braun und Modefarben. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbad gefärbt und mit wenig Schwefelsäure avivirt. Wolle wird mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat gefärbt. Für Baumwolle dient als Beize erst zinnsaures Natron, dann abgestumpfter Alaun. Hierauf wird die Baumwolle abgewunden und ungewaschen in das concentrirte Färbebad gebracht.

Erkennung auf der Faser. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Faser blauviolett, durch concentrirte Salzsäure rothviolett gefärbt.

Curcumeïn und Azosäuregelb.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylaminorange entstehen, je nachdem die Nitrirung mehr oder weniger weit geführt ist, zwei Arten von Farbstoffen, welche sich durch ihre Nüancen und ihr Verhalten gegen Säuren unterscheiden. Das weniger nitrirte Diphenylaminorange kommt unter den Namen Curcumeïn, Citronin oder Neugelb in den Handel. Es bildet ein ockergelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver; die wässerige Lösung wird durch Salzsäure fuchsinroth, durch Natronlauge gelbbraun gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe; diese Lösung wird durch Wasser olivenbraun. Das Curcumeïn besteht aus einem Gemenge der Natronsalze von Nitroderivaten des Sulfanilsäure-azo-diphenylamins mit Natronsalzen von Nitrodiphenylaminen. Es wird durch Säuren nicht so leicht verändert als das Diphenylaminorange. Seine Nüance auf Wolle ist etwas gelber als die des letzteren Farbstoffs.

Noch gelber und beständiger gegen Säuren ist der höher nitrirte Farbstoff, welcher unter dem Namen Azosäuregelb, Azogelb, Indiengelb, Jaune indien oder Azoflavin S in den Handel kommt. Er bildet ebenfalls ein ockergelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Von Schwefelsäure wird er in fuchsinrother Farbe gelöst. Diese Lösung wird auf Zusatz von Wasser gelbroth.

Die Nitroderivate des Diphenylaminorange wurden 1880 von Knecht zuerst dargestellt.

Orseilleersatz und Apolloroth sind Azofarbstoffe, welche durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol auf α-Naphtylaminsulfosäure resp. α-Naphtylamindisulfosäure dargestellt werden. Sie färben Wolle in saurem Bade orseilleroth.

2. Oxyazoverbindungen.

Unlösliche Oxyazoverbindungen.

Eine Anzahl von in Wasser unlöslichen, aber in Alkohol, Spirituslacken, Oelen, Wachs etc. löslichen Oxyazoverbindungen wird zum Zweck des Färbens dieser Substanzen aus nicht sulfurirten, diazotirten Basen und nicht sulfurirten Phenolen hergestellt. Dazu gehören das

Sudan G [A] aus Anilin und Resorcin (gelb),
Sudan I [A] aus Anilin und β-Naphtol (roth),
Sudan II [A] aus Xylidin und β-Naphtol (roth),
Sudanbraun [A] aus α-Naphtylamin und α-Naphtol (braun).

Eine weitere Anwendung finden derartige in Wasser unlösliche Oxyazoverbindungen, namentlich das aus p-Nitranilin und β-Naphtol dargestellte p-Nitranilinroth, zum Erzeugen von Farben auf der Faser.

Das p-Nitranilinroth wird in der Weise erhalten, dass man die mit β-Naphtolnatrium getränkte Faser mit einer Auflösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid behandelt, wobei eine prachtvolle, scharlachrothe, dem Alizarinroth ähnliche Färbung erhalten wird. Zum Unterschiede von dem letzteren wird das p-Nitranilinroth von der Faser durch Kochen mit Alkohol oder Benzol orangegelb abgezogen.

Lösliche Oxyazoverbindungen.

Dieselben dienen im Wesentlichen zum Färben von Wolle und Seide im sauren Bade, einige auch zur Herstellung von Lackfarben. Die wichtigsten sind folgende:

Ponceau 4 GB [A] = Anilin + β-Naphtolsulfosäure S.
Orange G [A], [M], [B] = Anilin + β-Naphtoldisulfosäure G.
Ponceau 2 G [A], [B], [M] = Anilin + β-Naphtoldisulfosäure R.
Chromotrop 2 R [M] = Anilin + Chromotropsäure.
Alizaringelb GG [M] = m-Nitranilin + Salicylsäure, färbt mit Chrom gebeizte Wolle gelb.
Alizaringelb R [M] = p-Nitranilin + Salicylsäure.
Azofuchsin R [By] = Toluidin + 1, 8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure.
Palatinscharlach [B] = Xylidin + α-Naphtoldisulfosäure GR.
Ponceau 2 R [A], [B], [M] = Xylidin + β-Naphtoldisulfosäure R.
Ponceau 3 R, 4 R [A], [B], [By] = ψ-Cumidin + β-Naphtoldisulfosäure R.
Palatinroth [B] = α-Naphtylamin + α-Naphtoldisulfosäure GR.
Bordeaux B [A] = α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R.
Krystallponceau 6 R [C] = α-Naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure G.
Azoeosin [By] = o-Anisidin + α-Naphtolmonosulfosäure NW.
Coccinin B [M] = Amido-p-kresolmethyläther + β-Naphtoldisulfosäure R.

Resorcingelb [A] = Sulfanilsäure + Resorcin.
Orange I = Sulfanilsäure + α-Naphtol.
Orange II = Sulfanilsäure + β-Naphtol.
Azofuchsin G = Sulfanilsäure + 1, 8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure.
Naphtylaminbraun = Naphthionsäure + α-Naphtol.
Echtroth C [B] = Naphthionsäure + α-Naphtolmonosulfosäure NW.
Croceïn 3 BX [By] = Naphthionsäure + β-Naphtol-α-monosulfosäure.
Amaranth [M], [C] = Naphthionsäure + β-Naphtoldisulfosäure R.
Neucoccin [A] = Naphthionsäure + β-Naphtoldisulfosäure G.
Echtroth A [B] = Naphthionsäure + β-Naphtol.

Doppelscharlach extra S [A] = β-Naphtylaminsulfosäure + α-Naphtolmonosulfosäure NW.

Diamantgelb [By] = Amidobenzoësäure + Salicylsäure.

Einige der vorgenannten Farbstoffe sind im Folgenden ausführlicher beschrieben.

Ponceau 4 GB [A]:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6N_5 . N{=}N . C_{10}H_5 \begin{cases} [\beta]OH \\ SO_3Na \end{cases}.$$

Dieser zuerst im Jahre 1878 von Griess aus salzsaurem Diazobenzol und der β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer's dargestellte Farbstoff wird auch als Croceïnorange [By], [K] oder Brillantorange [M] in den Handel gebracht.

Der Farbstoff ist ein feurig rothes Pulver, welches sich in Wasser mit orangegelber Farbe löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen gelbbraunen Niederschlag; Natronlauge verursacht eine braungelbe Färbung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit orangegelber Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelbbrauner Niederschlag.

Der Farbstoff findet zum Färben von Wolle und Seide und zur Herstellung von Lackfarben Verwendung.

Ponceau 2 G [M], [A], [B]:

$$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_4 \begin{cases} [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf R-Salz. Es wurde im Jahre 1878 von Baum erfunden. Der Farbstoff bildet ein feurig rothes Pulver, welches sich in Wasser mit rothgelber Farbe auflöst. Durch Salzsäure wird er wenig verändert, mit Natronlauge wird die Lösung etwas gelber. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit kirschrother Farbe; aut Zusatz von Wasser wird die Lösung rothgelb.

Orange G [M], [A], [B]:

$$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases},$$

ist dem vorigen Farbstoffe isomer und entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf das G-Salz. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Die Nüance wird auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung nicht verändert.

Alizaringelb GG [M] $= C_6H_4 \begin{cases} [3]NO_2 \\ [1]N{=}NC_6H_3 \begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases} \end{cases}$,

giebt auf mit Chrom gebeizter Wolle ein schönes, echtes Gelb. Der aus p-Nitranilin hergestellte isomere Farbstoff färbt bräunlich gelb.

Ponceau 2R [M], [A], [B]:

$$C_{18}H_{14}N_2O_7S_2Na_2 = C_6H_3 \begin{cases} (CH_3)_2 \\ N{=}N \,.\, C_{10}H_4 \begin{cases} [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases}.$$

Der in sehr grossen Mengen als Ersatz für Cochenille dargestellte Farbstoff entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazo-m-xylol auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Der Farbstoff bildet ein rothes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung des Farbstoffs wird auf Zusatz von Säure nicht verändert. Natronlauge färbt sie gelbroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine rothgelbe Lösung.

Wolle wird in saurem Bade (mit Schwefelsäure und Glaubersalz oder Weinsteinpräparat) gefärbt. Um ein feuriges Scharlach zu erzielen, setzt man etwas Zinnsolution zu.

Als Scharlach G wird ein Farbstoff bezeichnet, welcher entsteht, wenn man das Xylidin aus den Mutterlaugen mit R-Salz combinirt.

Bordeaux B [A], [M] oder Echtroth B [B]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_7 \,.\, N{=}N \,.\, C_{10}H_4 \begin{cases} [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases},$$

entsteht nach dem Patent Nr. 3229 durch Einwirkung von salzsaurem Diazonaphtalin auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Der im Jahre 1878 von Baum entdeckte Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, welches sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Salzsäure lässt die Lösung unverändert, Natronlauge macht sie gelbbraun. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser fuchsinroth wird.

Krystallponceau 6 R [C], Krystallponceau [B], [M], Neucoccin R [A]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_7 \,.\, N{=}N \,.\, C_{10}H_4 \begin{cases} [\beta]OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazonaphtalin auf eine concentrirte alkalische Lösung von reiner β-Naphtoldisulfo-

säure G. Der Farbstoff bildet braunrothe, goldglänzende Krystalle, welche in Wasser mit ponceaurother Farbe löslich sind. Salzsäure bewirkt in dieser Lösung einen krystallinischen Niederschlag. Auf Zusatz von Natronlauge färbt sie sich hellbraun. In concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser sich in Scharlachroth verwandelt.

Coccinin B [M]:

$$C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CH_3 \\ [4]\,O.CH_3 \\ [3]\,N{=}N.C_{10}H_4 \begin{cases} [\beta]\,OH \\ (SO_3Na)_2 \end{cases} \end{cases},$$

entsteht[1]) bei der Einwirkung des salzsauren Diazokresolmethyläthers auf β-Naphtoldisulfosäure R.

Der Farbstoff bildet ein dunkelrothes Pulver, welches in Wasser mit kirschrother Farbe löslich ist. Durch Salzsäure wird die Lösung etwas dunkler. Natronlauge bewirkt einen braunen Niederschlag, welcher in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit kirschrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser nicht verändert wird.

Resorcingelb [A]:

$$C_{12}H_9N_2O_5SNa = C_6H_4 \begin{cases} [4]\,SO_3Na \\ [1]\,N{=}N\,[1] \\ \qquad OH\,[4] \\ \qquad OH\,[2] \end{cases} C_6H_3.$$

Der Farbstoff wurde 1875 von Griess[2]) durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf Resorcin, 1876 von Witt durch Sulfuriren von Anilin-azo-resorcin erhalten.

Die Darstellung geschieht nach dem zuerst genannten Verfahren. Der Farbstoff, welcher auch unter den Namen Jaune acide, Tropäolin O, Tropäolin R, Chryseolin, Chrysoïn, Gelb T [Bi] oder Goldgelb [By] in den Handel kommt, bildet ein braunes, in Wasser mit röthlich gelber Farbe lösliches Pulver. Ein Zusatz von Salzsäure zu der Lösung bewirkt keine Farbenänderung; Natronlauge macht sie röthlichbraun. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser röthlichgelb wird.

Die freie Säure des Farbstoffs, welche auf Zusatz von starker Salzsäure zu der Farbstofflösung erhalten wird, ist schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in spitzen, rhombischen,

---

[1]) Ber. (1882) 15, 1295; (1883) 16, 239; Ann. (1882) 215, 228. — [2]) Ber. (1878) 11, 2195.

oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure erleidet sie Zersetzung. Durch Zinn und Salzsäure wird sie in Sulfanilsäure und Amidoresorcin gespalten. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade röthlichgelb. Er verträgt viel Säure.

Das saure Kaliumsalz: $C_{12}H_9N_2SO_5K$, krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Kalksalz bildet schwerlösliche, goldgelbe Blättchen. Das saure Barytsalz: $(C_{12}H_9N_2SO_5)_2Ba$, krystallisirt mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

α-Naphtolorange:

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_4 \begin{cases} [4] SO_3Na \\ [1] N{=}N \, . \, C_{10}H_6[\alpha]OH \end{cases}$$

Synonyma: Orange I, Tropäolin 000, Nr. 1.

Es entsteht nach Roussin, Griess (1876) und Witt (1877) durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf eine alkalische Lösung von α-Naphtol und ist demnach das Natriumsalz des p-Sulfanilsäure-azo-α-naphtols: $C_6H_4 \begin{cases} [4] SO_3Na \\ [1] N{=}N[\alpha] \\ \quad OH[\alpha] \end{cases} C_{10}H_6$.

Darstellung[1]). Man löst 49 g Sulfanilsäure und 12 g Soda in 3 Liter Wasser auf, fügt 20 g Kaliumnitrit in 800 g Wasser und dann 24 g concentrirte Schwefelsäure in 800 g Wasser gelöst hinzu und lässt die erhaltene Mischung unter Umrühren in feinem Strahle in eine Lösung von 38 g α-Naphtol und 26 g Stangenkali in $2^1/_2$ Liter kalkfreiem Wasser einlaufen. Die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkelrothe Farbe an. Auf Zusatz von Kochsalz wird das Alkalisalz des p-Sulfanilsäure-azo-α-naphtols als rother, krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Letzterer wird abfiltrirt und aus möglichst wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz wird hierbei in langen, rothen Nadeln erhalten. Die Ausbeute ist die berechnete.

Der Farbstoff, welcher jetzt selten in den Handel kommt, bildet orangegelbe Blättchen, welche ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Auf Wolle oder Seide giebt er in saurem Bade ein rothstichiges Orange. Starke Säuren scheiden aus der Lösung des Farbstoffs die freie Säure in Gestalt schwarzer Blättchen aus. Alkalien geben eine carmoinsinrothe Färbung; aus letzterem Grunde wird der Farbstoff wenig angewendet. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser rothbraun wird.

---

[1]) Ann. (1882) **211**, 61; Ber. (1881) **14**, 1796. Ueber die Darstellung des Farbstoffs im Grossen vergl. O. Muhlhauser, Dingl. (1887) **264**, 19[illegible].

β-Naphtolorange[1]).

$$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa = C_6H_4 \begin{cases} [4]SO_3Na \\ [1]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH \end{cases}$$

Synonyma: Orange II [B], Tropäolin 000 Nr. 2, Mandarin, Mandarin G extra [A], Chrysaureïn, Goldorange [By].

Der Farbstoff wurde 1875 von **Roussin** erfunden.

Die Darstellung geschieht ganz in derselben Weise aus β-Naphtol, wie die des Orange I aus α-Naphtol.

Der Farbstoff ist leicht in heissem Wasser mit rothgelber Farbe löslich und krystallisirt daraus mit Krystallwasser in orangegelben Blättchen; beim Trocknen verliert er das Krystallwasser und geht in ein scharlachrothes Pulver über. Durch Alkalien werden seine Lösungen nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine orangegefärbte Lösung. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der alkoholischen Lösung scheidet sich die freie Säure in haarfeinen, rothen Nadeln ab. Mit Zinnchlorür entsteht Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtol. Das Kalksalz ist ziemlich schwer löslich, das Barytsalz fast unlöslich. Der Farbstoff wird entweder allein (orange) oder in Combination mit Echtroth, Fuchsin S, Marron S oder Indigocarmin (für Braun und Modefarben) angewendet.

Beim Färben wird die Lösung des Orange II dem Färbebad heiss zugesetzt. Seide wird im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt und mit wenig Schwefelsäure avivirt. Wolle wird mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat gefärbt. Für Baumwolle dient als Beize zuerst zinnsaures Natrium, dann abgestumpfter Alaun. Man windet ab und bringt den Stoff, ohne ihn zu waschen, in das concentrirte Färbebad.

Echtbraun [B]:

$$C_{20}H_{13}N_2O_4SNa = C_{10}H_6 \begin{cases} [\alpha]SO_3Na \\ [\alpha]N{-}N[\alpha] \\ \qquad OH[\alpha] \end{cases} C_{10}H_6,$$

entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure auf α-Naphtol. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag, Natronlauge eine braune Lösung. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein brauner Niederschlag.

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 1378; (1878) **11**, 2198; (1880) **13**, 268. Ueber die Darstellung des Farbstoffs im Grossen vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) **264**, 187.

Azorubin S [A]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha_1]SO_3Na\\ [\alpha_2]N{=}N\end{cases}\begin{array}{l}\\ \left.\begin{array}{r}OH[\alpha_2]\\ SO_3Na[\alpha_1]\end{array}\right\}C_{10}H_5,\end{array}$$

entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf α-Naphtolsulfosäure NW. Der Farbstoff kommt auch unter den Namen Echtroth C [B], Azosäurerubin R und Carmoisin [By] in den Handel. Er bildet ein braunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure braune Flocken ab; Natronlauge färbt die Lösung etwas gelber. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine violette Lösung, welche auf Zusatz von Wasser fuchsinroth wird.

Echroth E [B], Echtroth [A], [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N{-}C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\ SO_3Na\end{cases}\end{cases},$$

wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphthionsäure) auf die β-Naphtolsulfosäure S hergestellt. Der ein rothbraunes Pulver bildende Farbstoff löst sich in Wasser mit bordeauxrother Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung tritt keine Veränderung ein. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung.

Croceïnscharlach 3BX [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = \begin{array}{l}C_{10}H_6\begin{cases}[\alpha]SO_3H\\ [\alpha]N\end{cases}\\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N\\ C_{10}H_5\begin{cases}[\beta]OH\\ SO_3H\end{cases}\end{array}.$$

wird durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure dargestellt (D. R.-P. Nr. 20402 vom 30. März 1882 ab).

Darstellung. Das Patent beschreibt die Herstellung des Farbstoffs wie folgt: 22.3 kg α-Naphtylaminmonosulfosäure werden in 500 Liter Wasser und 25 kg Salzsäure fein suspendirt und durch allmählichen Zusatz von 7 kg Natriumnitrit in die α-Diazonaphtalinmonosulfosäure übergeführt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die Flüssigkeit in eine bis zum Schluss schwach alkalisch zu haltende Lösung von 50 kg aus Spiritus krystallisirtem Natronsalz der β-Naphtolmonosulfosäure in 200 Liter Wasser einlaufen. Es bildet sich sofort eine tiefrothe Farblösung, aus welcher durch Salz der Farbstoff gefällt und durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen gereinigt wird.

Der Farbstoff bildet ein scharlachrothes Pulver, welches in Wasser mit gelbrother Farbe löslich ist. Salzsäure lässt die Lösung unverändert, Natronlauge färbt sie gelbbraun. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser gelbroth wird.

Bordeaux S [A]:

$$C_{20}H_{11}N_{20}O_{10}S_3Na_3 = C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N\\ \quad OH[\beta]\\ (SO_3Na)_2\end{array}\right\} C_{10}H_4,$$

entsteht bei der Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf β-Naphtoldisulfosäure R. Der auch als Echtroth D [B] und Amaranth [M], [C] oder Azosäurerubin 2 B [D] in den Handel kommende Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung wird keine Veränderung hervorgebracht; mit Natronlauge entsteht eine dunklere Färbung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violett und wird auf Zusatz von Wasser fuchsinroth.

Neucoccin [A]:

$$C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_2Na_3 = C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N\\ \quad OH[\beta]\\ (SO_3Na)_2\end{array}\right\} C_{10}H_4,$$

wird durch Einwirkung von α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure auf β-Naphtoldisulfosäure G erhalten. Der Farbstoff kommt auch als Brillantponceau [C] und Cochenilleroth A [B] in den Handel. Er bildet ein scharlachrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver, wird von Salzsäure nicht verändert, von Natronlauge braun gefärbt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist fuchsinroth und wird durch Wasser gelbroth.

Echtroth A [B]:

$$C_{20}H_{13}N_2O_4SNa = C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[\alpha]SO_3Na\\ [\alpha]N{=}N[\alpha]\\ \quad OH[\beta]\end{array}\right\} C_{10}H_6.$$

wurde 1877 von H. Caro und Roussin entdeckt und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zuerst in den Handel gebracht. Der auch Roccelin, Orcellin Nr. 4, Rubidin, Rauracienne, Cerasin genannte Farbstoff wird dargestellt in der Weise, dass man die aus der Naphthionsäure bereitete α-Diazonaphtalinsulfosäure mit β-Naphtol combinirt.

Das Echtroth A (Handelsproduct) ist ein braunrothes, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht mit ponceaurother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure verursacht in dieser Lösung eine gelbbraune Fällung. Durch Natronlauge wird die Lösung etwas dunkler. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit violetter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in eine gelbbraune umschlägt.

Der reine Farbstoff krystallisirt aus Wasser in braunen Nadeln. Das Kalksalz ist in Wasser fast unlöslich.

Der Farbstoff giebt sehr satte Töne.

Zum Färben wird die Lösung vorher filtrirt. Seide wird im gebrochenen Seifenbade gefärbt. Wolle am einfachsten, indem man in das Färbebad Glaubersalz und nach und nach Schwefelsäure giebt. Statt Glaubersalz wird auch essigsaures Natrium in das Bad gegeben und Weinsteinpräparat zugesetzt. Es empfiehlt sich kalt einzugehen und langsam zu färben. Für Baumwolle eignet sich am besten eine Beize aus zinnsaurem Natrium; aus der Lösung des letzteren wird die Baumwolle dann in eine Lösung von Alaun gebracht, hierauf abgewunden und direct in concentrirtem Bade gefärbt, dann wieder abgewunden und bei gelinder Wärme getrocknet. Echtroth kann mit Fuchsin S, Orange II, Naphtolgelb S oder Indigocarmin zusammen angewendet werden und ersetzt in den meisten Fällen Rothholz und Orseille.

Die freie Säure des Echtroths ist nach Griess schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. In Aether ist sie unlöslich. Von kaltem Alkohol wird sie sehr leicht mit blutrother Farbe gelöst und scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, rothbraunen Nädelchen aus, welche beim Zerreiben ein blutrothes Pulver liefern. Beim Versetzen der heissen wässerigen Lösung mit Chlorbaryum fällt das saure Baryumsalz: $(C_{20}H_{13}N_2SO_4)_2Ba$, als ein braunrother, aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag aus.

Doppelbrillantscharlach G [A]:

$$C_{20}H_{13}N_2SO_4Na = C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3Na \\ [\beta]\, N{=}N\, [\alpha] \\ \qquad OH\, [\beta] \end{cases} C_{10}H_6,$$

entsteht bei der Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure Br auf β-Naphtol und bildet ein rothbraunes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung entsteht ein brauner Niederschlag; Natronlauge verursacht ebenfalls die Bildung eines rothbraunen, in viel Wasser löslichen Niederschlages. Der Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in braunroth übergeht.

Doppelscharlach extra [A], Brillantponceau [By]:

$$C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2 = C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\ [\beta]N{=}N\end{cases}\begin{matrix}\\ OH[\alpha_2]\\ SO_3Na[\alpha_1]\end{matrix}\Bigg\}C_{10}H_5,$$

wird nach dem D. R.-P. Nr. 22547 durch Einwirkung von β-Diazonaphtalinsulfosäure Br auf α-Naphtolsulfosäure NW erhalten. Der auch als Brillantscharlach in den Handel kommende Farbstoff bildet ein braunrothes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure gelbbraune Flocken ab; Natronlauge verändert sie nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit fuchsinrother Farbe gelöst. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung gelbroth.

Disazofarbstoffe.

Unter der Bezeichnung Disazofarbstoffe sind im Folgenden solche Farbstoffe zusammengefasst, welche die Azogruppe —N=N— zweimal enthalten. Von diesen Substanzen kann man mehrere Arten unterscheiden und zwar:

1. Primäre Disazofarbstoffe; sie werden durch successive Einwirkung von zwei gleichen oder verschiedenen Diazoverbindungen — erhalten durch Diazotiren von Monaminen — auf ein Amin oder ein Phenol erhalten, wobei die beiden Diazoreste an zwei verschiedene Kohlenstoffatome des betreffenden Amins oder Phenols treten.
2. Secundäre Disazofarbstoffe. Dieselben entstehen durch Combination von diazotirten Amidoazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen.
3. Farbstoffe erhalten aus einem Diamin durch Combination einer Tetrazoverbindung mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen eines Amins oder Phenols.

1. Primäre Disazofarbstoffe.

In einige Phenole, wie Carbolsäure, Orcin, Resorcin, α-Naphtol, Dioxynaphtalinsulfosäure S und Chromotropsäure und in einige Amine, wie m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin, resp. deren Sulfosäuren, ferner in einige Amidonaphtolsulfosäuren, wie K-Säure und H-Säure lassen sich leicht nach einander mehrere gleiche oder verschiedene Diazoreste einführen. Hierdurch entstehen sogenannte primäre Disazofarbstoffe.

Der erste Repräsentant dieser Classe, das **Anilin-disazo-phenol**: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N \\ C_6H_5 . N{=}N \end{matrix}\right| C_6H_3 . OH$, wurde im Jahre 1864 von Griess[1]) bei der Einwirkung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Baryt auf eine Lösung von salpetersaurem Diazobenzol erhalten und als Oxytetrabenzol oder Phenolbidiazobenzol bezeichnet. Griess[2]) stellte es 1876 auch durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine Lösung von Oxyazobenzol in Kalilauge dar. Durch Vermischen von salpetersaurem Diazotoluol mit einer alkalischen Lösung von Oxyazobenzol erhielt er das homologe Anilin-azo-toluidin-azo-phenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N \\ C_6H_4 \left\{\begin{matrix} N{=}N \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right| C_6H_3 . OH$.

Die primären Disazoverbindungen des Resorcins sind später besonders von Wallach[3]) studirt worden.

Einige besonders bemerkenswerthe primäre Disazofarbstoffe sind folgende:

Resorcinbraun [A]: $\begin{matrix}\text{Xylidin} \\ \text{Sulfanilsäure}\end{matrix} > \text{Resorcin}$,

entsteht, wenn man salzsaures Diazoxylol auf eine alkalische Lösung von Resorcingelb (vergl. S. 95) einwirken lässt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit brauner Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge verändert die Lösung wenig. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit brauner Farbe; in dieser Lösung bringt Wasser einen braunen Niederschlag hervor.

Echtbraun G [A]: $\begin{matrix}\text{Sulfanilsäure} \\ \text{Sulfanilsäure}\end{matrix} > \alpha\text{-Naphtol}$,

bildet sich bei der Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol. Während nun aber der aus gleichen Molecülen dieser beiden Substanzen hergestellte Körper, das α-Naphtolorange (vergl. S. 96), ein orangegelber Farbstoff ist, färbt das aus einer grösseren Menge Diazobenzolsulfosäure hergestellte Product braun.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver, in dessen Lösung Salzsäure einen violetten Niederschlag hervorruft. Natronlauge giebt eine kirschrothe Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe; Wasser färbt diese Lösung gelbbraun.

Wolle wird in saurem Bade braun gefärbt.

---

[1]) Phil. Trans. (1864) III, 688; Ann. (1866) **137**, 84. — [2]) Ber. (1876) **9**, 627. — [3]) Ber. (1882) **15**, 24, 2814, vergl. Typke, Ber. (1877) **10**, 1576.

Echtbraun [M]

entsteht bei der Einwirkung von Xylidinsulfosäure auf α-Naphtol. Seine Reactionen sind denen des Echtbraun G ganz ähnlich.

Aus m-Phenylendiamin und Toluylendiamin erhielt Griess[1]) eine grössere Anzahl von primären Disazoverbindungen, welche er unter der Bezeichnung *Azotripelbasen* beschrieb.

Naphtolblauschwarz [C]:

p-Nitranilin ⟩ Amidonaphtoldisulfosäure II,
Anilin

bildet ein schwarzes, in Wasser lösliches Pulver; es dient zum Schwarzfärben von Wolle.

2. Secundäre Disazofarbstoffe.

Diese Gruppe enthält einige sehr werthvolle Farbstoffe, welche in grossen Mengen zum Färben von Wolle dienen. Für Baumwolle kommt nur der Croceïnscharlach zur Anwendung, jedoch ist die damit erzielte Farbe nicht sehr waschecht. Die wichtigsten Farbstoffe dieser Classe sind folgende:

Sudan III = Amidoazobenzol + β-Naphtol.

Brillantcroceïn = Amidoazobenzol + β-Naphtoldisulfosäure γ.

Ponceau 5 R = Amidoazobenzol + β-Naphtoltrisulfosäure.

Tuchroth G = Amidoazotoluol + β-Naphtolmonosulfosäure S.

Tuchroth B = Amidoazotoluol + β-Naphtoldisulfosäure R.

Bordeaux BX = Amidoazoxylol + β-Naphtolsulfosäure S.

Orseilleroth A = Amidoazoxylol + β-Naphtoldisulfosäure R.

Tuchscharlach G = Amidoazobenzolmonosulfosäure + β-Naphtol.

Croceïnscharlach 3 R = Amidoazobenzolmonosulfosäure + β-Naphtolmonosulfosäure B.

Biebricher Scharlach = Amidoazobenzoldisulfosäure + β-Naphtol.

Croceïnscharlach 8 B = Amidoazotoluolsulfosäure + β-Naphtolsulfosäure B.

Echtviolett röthlich = Sulfanilsäure-azo-α-naphtylamin + β-Naphtolsulfosäure S.

Anthracitschwarz B = α-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin + Diphenyl-m-phenylendiamin.

---

[1]) Ber. (1883) 16. 2028.

Naphtylaminschwarz D = α-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin + α-Naphtylamin.

Naphtolschwarz 6 B = α-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R.

Naphtolschwarz B = β-Naphtylamin-γ-disulfosäure-azo-α-naphtylamin + β-Naphtoldisulfosäure R.

Diamantschwarz = Amidosalicylsäure-azo-α-naphtylamin + α-Naphtolsulfosäure NW.

Im Folgenden sind einige der hier aufgeführten Farbstoffe näher beschrieben:

Sudan III [A], [Ib], [Fi] oder Cerasinroth [C].

Dieser zur Färbung von Spirituslacken, Fetten etc. dienende Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver. In Alkalien ist der Körper unlöslich, von Alkohol wird er nur wenig aufgenommen. Heisser Eisessig löst ihn ziemlich leicht. Aus diesem Lösungsmittel scheidet er sich beim Erkalten in braunen, bei 195° schmelzenden Blättern ab. In kaltem Terpentinöl löst der Farbstoff sich nur sehr langsam; in 100 ccm kochendem Terpentinöl lösen sich 7 g des Farbstoffs; hiervon scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur 5 g wieder aus.

Brillantcroceïn [C],

auch Baumwollscharlach [B] genannt, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die reine β-Naphtoldisulfosäure G. Der Farbstoff bildet ein hellbraunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge färbt die Lösung braun. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothvioletter Farbe; auf allmählichen Zusatz von Wasser wird die Lösung erst blau, sodann entsteht ein brauner Niederschlag.

Ponceau 5R [M], Erythrin X [B],

durch Combination von salzsaurem Diazoazobenzol mit β-Naphtoltrisulfosäure erhalten.

Darstellung. 19,7 Thle. Amidoazobenzol, 25 Thle. Salzsäure (von 33 Proc. HCl) und 250 Thle. Wasser werden innig gemischt und dann unter Abkühlen 6,9 Thle. salpetrigsaures Natron, gelöst in 20 Thln. Wasser, hinzugesetzt. Nach Bildung der Diazoverbindung wird die letztere in eine Lösung von 50 Thln. β-naphtoltrisulfosaurem Natron in 250 Thln. Wasser

unter Zusatz von 10 Thln. Ammoniaklösung (von 24 Proc. NH_3) gegossen.

Der Farbstoff, zum Färben von Papier dienend, bildet ein braunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fallen braune Flocken aus. Natronlauge färbt die Lösung braun. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht zunächst eine blaue, dann eine rothe Lösung.

Tuchroth G [O], Tuchroth G extra [By]

entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure. Der zum Färben von gechromter Wolle dienende Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wassser schwer mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure oder Natronlauge ruft in der Lösung einen braunrothen Niederschlag hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein braunrother Niederschlag.

Tuchroth B [O].

Der von K. Oehler in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Diazoazotoluol auf β-Naphtoldisulfosäure R. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure färbt die wässerige Lösung etwas bräunlich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein braunrother Niederschlag.

Anwendung des Tuchroths. Die beiden Marken Tuchroth werden als licht- und walkecht empfohlen. Sie lassen sich mit denjenigen natürlichen Farbstoffen, besonders von Hölzern, welche zur Herstellung walkechter Mischfarben auf Wolle verwendet werden, leicht combiniren.

Die Fixirung des Tuchroths geschieht entweder mit Chrombeize oder mit Gerbstoffbeize. Bei der ersteren Methode wird die Wolle unter 1½- bis 2stündigem Kochen mit 3 Proc. Alkalidichromat und 3 Proc. Schwefelsäure angesotten, dann durch Wasser gezogen, gespült und in neutralem Färbebade ausgefärbt. Man geht mit der Wolle bei 50° ein und steigert die Temperatur des Färbebades schliesslich bis zum Kochen. Dieses wird fortgesetzt, bis die gewünschte Nüance erreicht ist.

Orseilleroth A [B]

wird durch Einwirkung von salzsaurem Diazoazoxylol auf β-Naphtoldisulfosäure R erhalten.

Darstellung. 50 kg salzsaures Amidoazoxylol, in 200 kg Wasser suspendirt, werden unter Zusatz von 20 kg Salzsäure (von 33 Proc. HCl) mit 12 kg salpetrigsaurem Natrium in salzsaures Diazoazoxylol übergeführt. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 60 kg β-naphtoldisulfosaurem Natrium in 200 kg Wasser und 14 kg Ammoniak (von 24 Proc. NH_3) langsam einfliessen. Der gebildete bordeauxrothe Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser mit orseillerother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fallen braunrothe Flocken. Natronlauge liefert eine braunrothe Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit dunkelblauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich braunrothe Flocken ab.

Tuchscharlach G [K]

entsteht bei der Einwirkung von Diazoazobenzolmonosulfosäure auf β-Naphtol.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit ponceaurother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure wird die wässerige Lösung mehr gelblich; in concentrirter Lösung entsteht ein hellrother, flockiger Niederschlag. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung braune Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe erst blau, dann blauroth, schliesslich scharlachroth.

Croceïnscharlach 3B [By].

Der von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. unter dem Namen *Croceïnscharlach 3 B*, von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation als *Ponceau 4 RB* in den Handel gebrachte Farbstoff entsteht nach P. R. Nr. 18027 bei der Einwirkung von Diazoazobenzolmonosulfosäure auf β-Naphtolmonosulfosäure B.

Darstellung. 50 kg Amidoazobenzolsulfosäure werden in 500 Liter Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, auf 5° abgekühlt und mit 80 kg Salzsäure und 13 kg salpetrigsaurem Natrium versetzt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die gebildete Diazoazobenzolsulfosäure langsam in eine Lösung von 75 kg des Natriumsalzes der β-Naphtolsulfosäure B in 500 Liter Wasser und 140 kg Ammoniak (von 10 Proc.) einlaufen. Der Farbstoff bildet sich direct und wird durch Auswaschen und Umlösen gereinigt.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit scharlachrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der

wässerigen Lösung entsteht ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag. Natronlauge verursacht eine schmutzig violette Färbung; bei grösserer Concentration scheidet sich ein violettrother Niederschlag ab. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rein blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine gelbbraune Färbung; bei grösserer Verdünnung eine rothe Lösung.

Anwendung. Wolle wird unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure oder mit Weinsteinpräparat gefärbt. Seide färbt man im handwarmen Sudseifenbade, welches mit Schwefelsäure versetzt ist; man avivirt mit Schwefelsäure. Baumwolle wird im heissen Bade (ca. 75°) unter Zusatz von 10 Proc. (vom Gewicht der Baumwolle) Alaun und 5 Proc. Glaubersalz gefärbt. Das Färbebad wird aufgehoben und bei jeder folgenden Partie wird die Hälfte Alaun und die Hälfte Farbstoff zugesetzt; es ist zweckmässig, den Alaun in Wasser gelöst zuzusetzen.

Biebricher Scharlach [K].

Synon.: Ponceau 3BB [A], Echtponceau B [B], Ponceau B [M], Altscharlach [By], Neuroth L [K].

Der von Nietzki erfundene Farbstoff wurde seit dem Februar 1879 zuerst von der Firma Kalle u. Co. in den Handel gebracht. Ein Patent auf die Darstellung desselben wurde an R. Krügener ertheilt. Die Priorität für die Entdeckung des Farbstoffs nahmen später Léo Vignon und Boas Boasson in Anspruch, jedoch haben die Genannten einen dem Doppelscharlach isomeren Farbstoff erhalten.

Der Farbstoff besteht im Wesentlichen aus dem Natronsalz des Amidoazobenzoldisulfosäure-azo-β-naphtols:

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3Na \\ N{-}N \,.\, C_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ N{=}N \,|\alpha| \\ \quad OH \,|\beta| \end{cases} C_{10}H_6, \end{cases}$$

enthält aber noch gewöhnlich etwas Natronsalz des Amidoazobenzolmonosulfosäure-azo-β-naphtols:

$$C_6H_4 \begin{cases} SO_3Na \\ N{=}N \,.\, C_6H_4 \,.\, N{-}N \,|\alpha| \\ \qquad\qquad\qquad\quad OH \,|\beta| \end{cases} C_{10}H_6.$$

Die gelben Nüancen enthalten ausserdem noch β-Naphtolorange.

Das Natronsalz der Monosulfosäure ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in braunen Nadeln. Wird es mit wenig heissem Wasser übergossen, so quillt

es zu einer dicken Gallerte auf. Das Natronsalz der Disulfosäure ist bereits in kaltem Wasser leicht löslich. Uebergiesst man die Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin — ähnlich wie Safranin — mit grüner Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung violett, dann roth, schliesslich braun.

Wird der Farbstoff in schwach alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, so bildet sich Amidonaphtol und die Mono- resp. die Disulfosäure des Amidoazobenzols. Durch Zinnchlorür spaltet er sich in Phenylendiaminsulfosäure (resp. Phenylendiamin), Sulfanilsäure und α-Amido-β-naphtol.

Das Kalksalz der beiden Farbsäuren ist unlöslich. Auf Wolle und Seide liefert der Farbstoff in saurem Bade ein der Cochenille ähnliches Roth.

Das Handelsproduct bildet ein rothbraunes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung werden in concentrirter Lösung rothe Flocken gefällt. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung einen braunrothen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe erst blau, dann fallen braunrothe Flocken aus.

Naphtolschwarz [C]: $C_{30}H_{16}N_4O_{13}S_4Na_4$

$$= C_{10}H_5 \begin{cases} (SO_3Na)_2 \\ N{=}N{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ (SO_3Na)_3 \end{cases} \end{cases}.$$

Der Farbstoff wird nach Patent Nr. 39029 in der Weise dargestellt, dass man zunächst die aus β-Naphtoldisulfosäure G durch Erhitzen mit Ammoniak gebildete β-Naphtylamindisulfosäure G diazotirt und mit α-Naphtylamin combinirt. Das so erhaltene β-Naphtylamindisulfosäure-azo-α-naphtylamin wird sodann in die Diazoverbindung umgewandelt und die letztere mit R-Salz combinirt.

Das Naphtolschwarz bildet ein blauschwarzes, in Wasser mit violetter Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein rothvioletter Niederschlag. Natronlauge fällt einen blauen, in Wasser löslichen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit grüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zunächst blau, dann fällt ein rothvioletter Niederschlag aus. Wolle wird in saurem Bade blauschwarz gefärbt.

3. Farbstoffe aus Tetrazoverbindungen.

Die Farbstoffe der dritten Gruppe der zweimal den Azorest —N=N— enthaltenden Disazofarbstoffe werden in der Weise dargestellt, dass man eine Tetrazoverbindung, welche durch Diazotiren eines primären aromatischen Diamins entsteht, mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen eines Amins oder Phenols combinirt. Nach ihrer Bildungsweise nennt man diese Classe der Disazoverbindungen häufig auch Tetrazofarbstoffe. Zu diesen gehört einer der ältesten Azofarbstoffe, das seit dem Jahre 1863 bekannte Bismarckbraun, welches als Wolle, Leder und tannirte Baumwolle rothbraun färbender Farbstoff noch heute sehr viel verwendet wird.

Insbesondere gehört zu den Tetrazofarbstoffen aber eine Reihe von Farbstoffen, welche in den letzten 16 Jahren insofern eine ganz ungewöhnliche Bedeutung erlangt haben, als dieselben das Vermögen besitzen, Baumwolle direct ohne Beize zu färben. Der erste dieser sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe war das im Jahre 1885 von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebrachte Kongo. Daher wird die ganze Classe derartiger Diazofarbstoffe auch als die Farbstoffe der Kongogruppe bezeichnet.

Der Farbstoff Kongo wird durch Combination des durch Diazotiren von salzsaurem Benzidin erhaltenen Tetrazodiphenylchlorids mit Naphthionsäure dargestellt und besitzt als Natronsalz demnach die Formel:

$$C_{12}H_8\begin{cases}N{=}N \,.\, C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na \\ N{=}N \,.\, C_{10}H_5(NH_2)SO_3Na\end{cases}$$

Die Eigenschaft des Farbstoffs, beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Baumwolle sich mit dieser zu verbinden und sie auf diese Weise waschecht zu färben, rührt zweifellos von dem Diphenylrest und nicht von dem Rest der Naphthionsäure her, denn auch fast allen anderen Azofarbstoffen, welche durch Combination von Tetrazodiphenyl aus Benzidin mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren von Aminen oder Phenolen entstehen, kommt, soweit sie löslich sind, die Eigenschaft zu, Baumwolle direct zu färben. Dagegen zeigen andererseits Azofarbstoffe der früher beschriebenen Gruppen aus Naphthionsäure und aus Diazoverbindungen (aus Monoaminen) dieses Verhalten nicht.

Wie der Verfasser[1]) dieses Buches zeigte, ist das Benzidin ein Diparadiamidodiphenyl:

---

[1]) Ann. (1874) **174**, 227; vergl. Bd. I, S. 92.

$$\begin{array}{l} C_6H_4[4]NH_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{array} = \text{(Strukturformel: } NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2\text{)}$$

Die Constitution dieser Base ist nun für die Eigenschaft der daraus hervorgehenden Azofarbstoffe in Bezug auf die Anziehung zur Pflanzenfaser von ausschlaggebender Bedeutung. Dass nicht der Diphenylrest allein dieses Verhalten bedingt, geht daraus hervor, dass Azofarbstoffe aus dem o-Monoamidodiphenyl oder aus dem p-Monoamidodiphenyl sich nicht mit der Pflanzenfaser verbinden. Diese Eigenschaft kommt demnach nur den Farbstoffen aus dem Diamin zu. Aber auch dieses muss eine eigenartige Constitution haben, denn das von G. Schultz entdeckte und als *o-p*-Diamidodiphenyl erkannte Diphenylin: $\begin{array}{l} C_6H_4[4]NH_2 \\ |\,[1] \\ C_6H_4[2]NH_2 \end{array}$ (Bd. I, S. 93), liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle nur schwach färben.

Es ist demnach der Paradiamidodiphenylrest: $\begin{array}{l} C_6H_4[1]N= \\ |\,[1] \\ C_6H_4[4]N= \end{array}$, welcher dem Farbstoff Kongo die Fähigkeit ertheilt, sich mit der Pflanzenfaser zu verbinden.

Ganz analog dem Benzidin verhält sich das demselben homologe, aus o-Nitrotoluol dargestellte *o-Tolidin* (Bd. I, S. 95), von welchem G. Schultz[1]) nachgewiesen, dass es gleichfalls eine Diparaamidodiphenylverbindung ist und die Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \\ |\,[1] \\ C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ CH_3 \end{cases} \end{array} = \text{(Strukturformel: } NH_2(CH_3)C_6H_3-C_6H_3(CH_3)NH_2\text{)}$$

1) Ber. (1884) 17. 467.

besitzt. Auch diese Base liefert nach dem Ueberführen in eine Tetrazoverbindung und Combination der letzteren mit Naphthionsäure und anderen Amidosulfosäuren Farbstoffe, welche die Baumwolle direct färben. Ebenso verhalten sich ferner die aus o-Nitroanisol und o-Nitrophenetol, in analoger Weise wie das Benzidin aus Nitrobenzol, erhaltenen Basen *Dianisidin* und *Diphenitidin:*

NH_2 — $O.CH_3$ — $O.CH_3$ — NH_2

(Dianisidin)

NH_2 — $O.C_2H_5$ — $O.C_2H_5$ — NH_2

(Diphenitidin)

und das zwischen Benzidin und Diphenitidin in der Mitte stehende Aethoxybenzidin:

NH_2 — $O.C_2H_5$ — NH_2

Dasselbe gilt von den aus Orthonitrochlorbenzol und Orthonitrobrombenzol dargestellten, den Diparadiamidodiphenylrest enthaltenden Basen o-Dichlorbenzidin und o-Dibrombenzidin:

NH_2 — Cl — Cl — NH_2

(o-Dichlorbenzidin)

NH_2 — Br — Br — NH_2

(o-Dibrombenzidin)

Jedoch giebt es andererseits Diparaamidoverbindungen des Diphenyls, welche keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefern. Dazu gehören nämlich diejenigen, welche aus Metaderivaten des Nitrobenzols durch Ueberführung in Hydrazoverbindungen und Umlagerung der letzteren zu Diphenylderivaten entstanden sind. In dieser Weise verhalten sich das aus m-Nitrochlorbenzol gebildete Dichlorbenzidin, die aus m-Nitrobenzoësäure erzeugte Diamidodiphensäure, die aus m-Nitrobenzolsulfosäure darstellbare Benzidindisulfosäure und die aus o-Nitrotoluol-p-sulfosäure entstehende Tolidindisulfosäure:

(m-Dichlorbenzidin) (m-Diamidodiphensäure)

(m-Benzidindisulfosäure) (Tolidindisulfosäure)

Wie sich aus den obigen Formeln ergiebt, sind bei denjenigen Basen, welche keinen substantiven Baumwollfarbstoff liefern, die in Orthostellung zur Verknüpfungsstelle der beiden Phenylgruppen befindlichen Stellen durch einzelne von Wasserstoff verschiedene Atome oder einwerthige Atomgruppen besetzt.

In solchen Fällen liefert die Diparadiamidodiphenylbase keine substantiven Baumwollfarbstoffe. Man könnte bei den drei zuletzt aufgeführten Amidosäuren vielleicht annehmen, dass das Vorhandensein der Carboxylgruppen, resp. der Sulfogruppen die Verbindung der Farbstoffe mit der Faser hindere. Dieses trifft jedoch insofern

nicht zu, als die aus der o-Nitrobenzoësäure erhaltene Ortho-Diamidodiphensäure:

$$NH_2$$
$$CO_2H$$
$$CO_2H$$
$$NH_2$$

welche freie Orthostellungen hat, Baumwollfarbstoffe liefert. Ebenso zeigen die Farbstoffe aus derjenigen Benzidindisulfosäure, welche durch Sulfuration von Benzidin [1]) erhalten wird, deutlich vorhandene Verwandtschaft zur Pflanzenfaser.

Dieses gilt in höherem Maasse noch von den Farbstoffen, welche aus der Benzidinmonosulfosäure [2]) (aus Benzidin) entstehen.

Sind jedoch bei Diamidodiparadiphenylen die in Orthostellungen zur Verknüpfungsstelle der beiden Phenylreste befindlichen Plätze durch eine zweiwerthige Gruppe verbunden, so dass wir eine ringförmige Verbindung

$$NH_2$$
$$R''$$
$$NH_2$$

vor uns haben, so liefern solche Basen trotz der besetzten Orthostellungen dennoch substantive Baumwollfarbstoffe.

Derartige Basen sind **Diamidocarbazol, Benzidinsulfon und dessen Sulfosäuren und Diamidofluoren:**

---

[1]) Griess, Ber. (1881) S. 300; Englisches Patent 1074/1884 und 1099/1884. D. R.-P. Nr. 27954. — [2]) D. R.-P. Nr. [illegible]664.

NH_2 — NH — NH_2 (Diamidocarbazol) NH_2 — SO_2 — NH_2 (Benzidinsulfon) NH_2 — CH_2 — NH_2 (Diamidofluoren)

Ferner muss hervorgehoben werden, dass ein Zusammenhang zwischen Nüance und Anziehungskraft zur Faser vorhanden ist. Diejenigen Diphenylbasen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, geben mit α-Naphtolsulfosäuren blaue, resp. violette, mit Naphthionsäure rothe Farbstoffe. Die isomeren, nicht substantive Baumwollfarbstoffe gebenden Basen liefern mit α-Naphtolsulfosäuren rothe, mit Naphthionsäure orangegelbe Farbstoffe.

Die Eigenschaft, substantiv färbende Baumwollfarbstoffe zu liefern, ist nicht allein auf das Benzidin, seine Homologen und Derivate beschränkt, sondern wird auch von einigen anderen Diaminen getheilt, welche in ihrer Constitution mit den obigen Diphenylbasen viel Verwandtes haben.

Schon das einfachste Paradiamin, das p-Phenylendiamin [1]):



verhält sich ganz analog und im Gegensatz zu dem isomeren m-Phenylendiamin. Aus letzterem hergestellte Disazofarbstoffe haben nur wenig Neigung, Baumwolle substantiv zu färben.

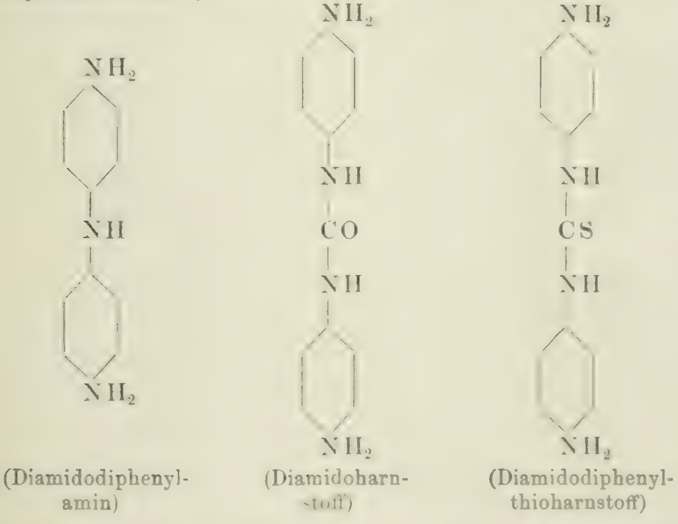
Analog dem Benzidin und p-Phenylendiamin verhalten sich weiter das p-Diamidoazobenzol [2]) und einige Abkömmlinge des letzteren, nämlich das p-Phenylendiamin-azo-p-xylidin und das p-Phenylendiamin-azo-α-naphtylamin:

---

[1]) D. R. P. Nr. 42011, 42814. — [2]) D. R.-P. Nr. 40740.

(Diamidoazobenzol) (p-Phenylendiamin-azo-p-xylidin) (p-Phenylendiamin-azo-α-naphtylamin)

Als weitere Basen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, sind noch folgende p-Diamine anzuführen: das Diamidodiphenylamin, der Diamidodiphenylharnstoff[1]) und der Diamidodiphenylthioharnstoff[2]):



(Diamidodiphenylamin) (Diamidoharnstoff) (Diamidodiphenylthioharnstoff)

Ferner entstehen substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidostilben[3]) und Diamidostilbendisulfosäure[4]):

---

[1]) D. R.-P. Nr. 46737, 47902, 50852. — [2]) D. R.-P. Nr. 58204. — [3]) Ber. (1886) **19**, 3234; D. R.-P. Nr. 39756. — [4]) Ibid. (1886) **19**, 3234; D. R.-P. Nr. 38735.

NH_2 — CH = CH — NH_2

(Diamidostilben)

NH_2, SO_3H, CH = CH, SO_3H, NH_2

(Diamidostilbendisulfosäure)

Dagegen werden aus p-Diamidodiphenylmethan und p-Diamidodibenzyl keine substantiven Baumwollfarbstoffe erhalten.

Es geht hieraus hervor, dass die Basen, welche zur Herstellung der Baumwollfarbstoffe dienen können, einen gewissen Grad von Condensation haben müssen.

Auch in der Naphtalinreihe existiren zur Herstellung derartiger Farbstoffe geeignete Basen und zwar das 1,5-Naphtylendiamin[1]) und die Disulfosäure desselben:

NH_2, NH_2

(1,5-Diamidonaphtalin)

NH_2, HO_3S, SO_3H, NH_2

(1,5-Naphtylendiamin-3-7-disulfosäure)

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass denjenigen Basen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, eine bestimmte Constitution zukommt. Sie sind sämmtlich Paradiamine. Von Bedeutung scheint ferner, dass im Molecül des betreffenden Kohlenwasserstoffs eine Condensation eingetreten ist, und dass bei Diphenylderivaten in Bezug auf die Verknüpfungsstelle freie Orthostellungen vorhanden sein müssen oder dass die in Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome durch eine zweiwerthige, Ringschliessung bewirkende Gruppe ersetzt sind.

Die Bildung der Tetrazofarbstoffe geschieht in der sonst für die Azofarbstoffe üblichen Weise. Das Diamin wird zunächst mit

---

[1]) D. R.-P. Nr. [illegible]

salpetriger Säure diazotirt, was bei dem Benzidin und dessen Derivaten glatt verläuft.

Die Combination der Tetrazoverbindung mit den in Anwendung kommenden Aminen, Phenolen, resp. deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren geschieht im Allgemeinen ebenfalls in der sonst bei der Herstellung von Azofarbstoffen üblichen Weise. Nur insofern besteht ein Unterschied, als die Tetrazoverbindung im Stande ist, sich mit 2 Mol. der anderen Componenten zu vereinigen.

Die Einwirkung der Tetrazoverbindung erfolgt in allen Fällen in zwei getrennten Phasen, indem nämlich zunächst sich das eine Molecül der betreffenden Componenten mit der Tetrazoverbindung zu einem Zwischenproduct verbindet, welches noch eine freie Diazogruppe enthält. Diese Zwischenproducte sind in den meisten Fällen isolirbare, wohl charakterisirte, öfters krystallinische Verbindungen. Wird das Zwischenproduct mit Wasser gekocht, so geht seine Diazogruppe in die Hydroxylgruppe über. Dabei entstehen in den meisten Fällen Farbstoffe (umgekochte Zwischenproducte), welche jedoch von keiner technischen Bedeutung sind. Combinirt man das Zwischenproduct jedoch mit einem zweiten Molecül eines Phenols oder Amins, so erhält man den eigentlichen Farbstoff. Sind die beiden Molecüle des Phenols oder Amins, welche mit der Tetrazoverbindung combinirt werden, verschieden, so erhält man Substanzen, welche man als gemischte Tetrazofarbstoffe bezeichnet. Dieses eigenthümliche Verhalten der Tetrazoverbindungen wurde zuerst im Jahre 1883 von G. Schultz[1]) bei der Einwirkung der Tetrazoverbindung des Diphenyls und dessen Derivaten auf die β-Naphtoldisulfosäure R beobachtet.

Die oben genannten Diamine und deren Derivate gehen sämmtlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Tetrazoverbindungen über und können sodann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen von Aminen oder Phenolen combinirt werden. Am schwierigsten erfolgt die Umwandlung des Naphtylendiamins und des p-Phenylendiamins in die entsprechenden Tetrazoverbindungen und kann nur in stark saurer Lösung geschehen. Da aus dem p-Phenylendiamin unter gewöhnlichen Umständen nur eine Diazoverbindung: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ NCl{=}N\end{cases}$, entsteht, jedoch die in sehr stark saurer Lösung erhaltene Tetrazoverbindung[2]) so leicht zersetzlich ist, dass eine Darstellung der Farbstoffe aus derselben ausgeschlossen ist, so werden die letzteren auf einem Umwege erhalten.

---

[1]) Ber. (1884) 17. 461. — [2]) Nietzki, ibid. (1884) 17. 1352.

Zu diesem Behufe geht man entweder von dem p-Nitranilin[1]) oder dem p-Amidoacetanilid[2]) aus, diazotirt diese Monamine und combinirt dieselben mit 1 Mol. Phenol resp. Amin. Wird nun der aus dem Nitranilin erhaltene Azokörper mit Schwefelnatrium reducirt oder aus dem Azokörper aus Amidoacetanilid die Acetylgruppe entfernt, so entstehen Monamine von Azokörpern, welche sich wieder diazotiren und mit einem zweiten Molecül Amin oder Phenol vereinigen lassen.

Die Nüancen der Tetrazofarbstoffe und ihr Verhalten zur Faser, zu Licht, Luft und Säuren wird sowohl durch die Natur der zur Anwendung kommenden Basen, als durch die anderen Componenten bestimmt. Phenol, Salicylsäure, Sulfanilsäure geben gelbe, Naphtylaminsulfosäuren rothe, Naphtol- und Amidonaphtolsulfosäuren blaue bis violette Farbstoffe. Eine Ausnahme machen die Farbstoffe aus der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure. Dieselben sind gelb gefärbt, und zwar aus dem Grunde, weil sie zu den Diazoamidoverbindungen gehören. Wegen ihrer Lichtunechtheit besitzen sie keinen technischen Werth.

Die Anziehungskraft zur Faser wird von der Art der Componenten sehr beeinflusst. Sie hängt naturgemäss auch wesentlich von der Anzahl der Sulfogruppen in dem Molecül des Farbstoffs ab. Demgemäss sind die Farbstoffe aus Naphtolmonosulfosäuren stärker als die entsprechenden aus Naphtoldisulfosäuren. Farbstoffe aus α-Derivaten des Naphtalins sind stets stärker als die aus den entsprechenden β-Verbindungen.

Auch das Verhalten gegen Luft und Licht wird wesentlich durch die Zusammensetzung der Farbstoffe bedingt. Dasselbe gilt ferner von der Beständigkeit gegen Säuren, wobei bemerkt wird, dass die Farbstoffe aus den Sulfosäuren des α-Naphtylamins leichter als die entsprechenden Derivate des β-Naphtylamins durch Säuren verändert werden.

Die wichtigsten Disazofarbstoffe aus Diaminen sind folgende:

Bismarckbraun = m-Phenylendiamin < m-Phenylendiamin / m-Phenylendiamin.

Violettschwarz = p-Phenylendiamin < α-Naphtolsulfosäure / α-Naphtylamin.

Baumwollgelb G = Diamidodiphenylharnstoff < Salicylsäure / Salicylsäure.

Kongo = Benzidin < Naphthionsäure / Naphthionsäure.

---

[1]) Meldola, Ber. (1884) 17, Ref. 525, 526, (1885) 18, Ref. 827. — [2]) R. Nietzki, ibid. (1884) 17, 343, 1350; vergl. Griess, ibid. (1884) 17, 607.

Kongocorinth = Benzidin < Naphthionsäure / α-Naphtolsulfosäure.

Brillantkongo = Benzidin < β-Naphtylamindisulfosäure R / β-Naphtylaminmonosulfosäure Br.

Diaminechtroth F = Benzidin < Salicylsäure / γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Diaminschwarz RO = Benzidin < γ-Amidonaphtolsulfosäure / γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Chrysamin G = Benzidin < Salicylsäure / Salicylsäure.

Benzopurpurin 4B = Tolidin < Naphthionsäure / Naphthionsäure.

Benzopurpurin 6B = Tolidin < Naphtylaminsulfosäure L / Naphtylaminsulfosäure L.

Benzopurpurin B = Tolidin < β-Naphtylaminsulfosäure Br / β-Naphtylaminsulfosäure Br.

Deltapurpurin 5B = Tolidin < β-Naphtylaminsulfosäure / β-Naphtylaminsulfosäure.

Rosazurin B = Tolidin < Methyl-β-naphtylaminsulfosäure / Methyl-β-naphtylaminsulfosäure.

Azoblau = Tolidin < α-Naphtolsulfosäure / α-Naphtolsulfosäure.

Benzoazurin G = Dianisidin < α-Naphtolsulfosäure / α-Naphtolsulfosäure.

Diaminreinblau = Dianisidin < Amidonaphtoldisulfosäure H / Amidonaphtoldisulfosäure H.

Naphtylenroth = 1,5-Diamidonaphtalin < Naphthionsäure / Naphthionsäure.

Hessisch-Purpur N = Diamidostilbendisulfosäure < β-Naphtylamin / β-Naphtylamin.

Chrysophenin = Diamidostilbendisulfosäure < Phenol / Phenetol.

Sulfonazurin = Benzidinsulfondisulfosäure < Phenyl-β-naphtylamin / Phenyl-β-naphtylamin.

Rouge St. Denis = Diamidoazoxytoluol < α-Naphtolsulfosäure NW / α-Naphtolsulfosäure NW.

Bismarckbraun.

Den Hauptbestandtheil des unter dem Namen Bismarckbraun, Vesuvin, Manchesterbraun, Phenylenbraun, Anilinbraun, Lederbraun, Canelle, Zimmtbraun, Englischbraun oder Goldbraun in den Handel kommenden Farbstoffs bildet das salzsaure Salz einer Base, welche früher für Triamidoazobenzol: $C_6H_4 \begin{cases} [3] NH_2 \\ [1] N{=}N [1] C_6H_3 \begin{cases} [2] NH_2 \\ [4] NH_2 \end{cases} \end{cases}$ angesehen wurde. Wie der Ver-

fasser dieses Buches in der vorigen Auflage zeigte, ist sie jedoch nach der Darstellungsmethode als m-Phenylendiamin-disazo-m-phenylendiamin:

$$C_6H_4 \begin{cases} [3]N{=}N.C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \\ [1]N{=}N.C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \end{cases},$$

zu betrachten. Der Farbstoff wurde 1864 von Martius durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures m-Phenylendiamin dargestellt und 1866 von Roberts Dale in den Handel gebracht. Wissenschaftlich wurde er von H. Caro und P. Griess[1]) untersucht.

Darstellung. Man lässt eine verdünnte wässerige Lösung (1 : 10) von salpetrigsaurem Natron (2 Mol.) in eine verdünnte wässerige Lösung (1 : 500) von salzsaurem m-Phenylendiamin (3 Mol.) einlaufen.

Man kann z. B. in folgender Weise verfahren: 250 kg m-Dinitrobenzol werden in 1000 Liter Wasser mit Eisen und 35 kg Salzsäure reducirt, bis anfänglich gebildetes m-Nitranilin verschwunden ist. Hierauf wird filtrirt und die Lösung auf 5000 Liter gestellt. Man lässt auf diese Lösung eine Auflösung von 42,5 kg Natriumnitrit und 127,5 kg Salzsäure einwirken. Aus der erhaltenen braunen Lösung wird der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden und durch Auflösen in Wasser und nochmaliges Aussalzen gereinigt.

Der Farbstoff bildet ein schwarzbraunes, in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe lösliches Pulver. Er färbt Wolle und Leder direct rothbraun; auch Jute wird direct gefärbt; Baumwolle muss vor dem Färben mit Tannin oder Tannin und Brechweinstein gebeizt werden. Auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zu der wässerigen Lösung des Farbstoffs scheidet sich die freie Base ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bildet in reinem Zustande gelbbraune, bei 137° schmelzende Blättchen. Caro und Griess fanden in dem Bismarckbraun zwei Nebenproducte, welche beim Auskochen der Base mit Wasser zurückblieben, und welche sich durch Alkohol von einander trennen liessen. Durch Zinnchlorür wird das Phenylenbraun unter Entfärbung reducirt.

Violettschwarz [B] = p-Phenylendiamin $<$ α-Naphtolsulfosäure. / α-Naphtylamin

Darstellung. Die Darstellung des von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachten Farbstoffs findet sich in der Patentschrift Nr. 62814. Nach derselben wird zunächst aus p-Diacetanilid und α-Naphtol-α-sulfosäure Amidoacetanilid-azo-α-naphtol-α-sulfosäure, $C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.C_{10}H_5.(OH)SO_3Na \\ NH.C_2H_3O \end{cases}$, bereitet, und letztere durch

[1]) Zeitschr. (1867) N. F. 3, 278, vergl. Ber. (1897) 30, 2111, 2203, 2899.

Kochen mit Natronlauge in Phenylendiamin-azo-α-naphtol-α-sulfosäure: $C_6H_4\begin{cases} N{=}N \cdot C_{10}H_5(OH)SO_3Na \\ NH_2 \end{cases}$, verwandelt. Durch Diazotiren dieses Körpers und Combination der erhaltenen Diazoverbindung mit α-Naphtylamin entsteht der obige Farbstoff. a) *Darstellung der Amidoacetanilid-azo-α-naphtol-α-sulfosäure.* 15 kg Amidoacetanilid werden in einer Mischung von 45 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl, 200 Liter Wasser und 205 kg Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 kg Natriumnitrit (gelöst in der dreifachen Menge Wasser) diazotirt. Nachdem die Diazoverbindung völlig in Lösung gegangen ist, setzt man dieselbe zu einer Lösung von 25 kg α-Naphtol-α-monosulfosäure, 30 kg calcinirter Soda und 2000 kg Wasser. Nach 24 Stunden fällt man mit Salz, erhitzt auf 70°, um den ausgeschiedenen Farbstoff in eine dichtere Form zu bringen, lässt dann erkalten, filtrirt und presst. b) *Darstellung der Phenylendiamin-azo-α-naphtol-α-sulfosäure.* Von dem Pressrückstand wird eine Menge, welche 40 kg trockenen Farbstoffs entspricht, mit 60 kg Natronlauge von 40° B. und 500 kg Wasser, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis eine Probe, in bekannter Weise diazotirt, beim Uebersättigen mit verdünnter Sodalösung eine reinblaue Färbung annimmt. Die Lösung des so entstandenen Amidoazofarbstoffes wird nach dem Erkalten auf 4000 kg mit Wasser verdünnt, und nach Zusatz von 1000 kg Eis mit 120 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl ausgefällt. c) *Darstellung des Violettschwarz.* Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen Amidoazofarbstoffs werden sodann 7 kg Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, hinzugesetzt. Man rührt dann während 24 Stunden bei 0°, oder so lange, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Soda die vorerwähnte blaue Färbung zeigt. Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25 bis 30° warme Lösung von 15 kg α-Naphtylamin, 15 kg Salzsäure von 32 Proc. HCl und 1000 kg Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt heiss ausgewaschen. Schliesslich wird derselbe unter Zusatz von Soda kochend gelöst und die filtrirte Lösung, wie üblich, ausgesalzen.

Das Violettschwarz bildet ein bronzeglänzendes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure fällt einen violetten Niederschlag; auf Zusatz von Natronlauge oder Essigsäure zu der wässerigen Lösung entsteht eine rothviolette Färbung der letzteren. In concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein violetter Niederschlag.

Anwendung. Der Farbstoff eignet sich zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide. Auf Baumwolle giebt er, in alkalischem Seifenbade gefärbt, ein dunkles Violettschwarz. Wolle wird in neutralem Bade, Seide im alkalischen, resp. im gebrochenen Seifenbade, oder mit essigsaurem Ammoniak gefärbt. Der Farbstoff wird besonders als Untergrund und Beize für Anilinfarben empfohlen, zumal er wie auch die anderen substantiven Baumwollfarbstoffe die Eigenschaft besitzt, sich nach

dem Fixiren auf der Faser mit basischen Anilinfarben zu vereinigen.

Baumwollgelb G [B]

= Diamidodiphenylharnstoff $<$ Salicylsäure / Salicylsäure.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 46737.

10 kg fein gepulvertes Acetylparaphenylendiamin werden auf die in der Patentschrift Nr. 42814 (s. o.) angegebene Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird dann in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure, 30 kg calcinirter Soda, 200 Liter Wasser, 100 kg Eis eingetragen. Der nach 24stündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene, krystallinische Azokörper wird filtrirt und gut abgepresst.

Zur Abspaltung seiner Acetylgruppe wird das so erhaltene Product ohne weiteres vorheriges Trocknen in 200 kg Schwefelsäure von 66° eingetragen und die Mischung im Wasserbade erhitzt. Nach circa vier Stunden ist die Verseifung beendet. Man lässt dann die schwefelsaure Lösung langsam in kaltes Wasser einfliessen und sammelt die als braunen, fein krystallinischen Schlamm ausgeschiedene Amidoazoverbindung auf einem Filter. Um diesen Körper in einen Disazofarbstoff überzuführen, wird er in einem ausgebleiten, grossen Rührkessel mit 500 Liter Wasser und 300 kg Eis fein aufgeschlämmt und durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung oder Natronlauge in das Natronsalz übergeführt.

In diese Mischung wird nun unter Rühren so lange Phosgen eingeleitet, bis saure Reaction eintritt. Die als brauner Schlamm ausgeschiedene Farbstoffsäure wird filtrirt, gepresst, dann mit der zur Bildung ihres Natronsalzes nöthigen Menge calcinirter Soda innig gemischt und auf dem Wasserbade getrocknet. Man erhält so ein braungelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade schön gelb färbt.

Der Farbstoff bildet ein gelbliches, in Wasser mit gelblicher Farbe lösliches Pulver. Salzsäure bewirkt eine braune Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn orangeroth.

Kongo [A], [By] = Benzidin $<$ Naphthionsäure / Naphthionsäure.

Dieser Farbstoff wurde im Jahre 1884 von Paul Böttiger erfunden. Der Erfinder meldete am 26. Februar desselben Jahres in Deutschland ein Patent an, welches später unter der Nummer 28753 ertheilt wurde. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation erwarb dieses Patent und stellte den Farbstoff seit Anfang des Jahres 1885 im Grossen dar. Die Einführung des letzteren gab den Anstoss zu der Herstellung und Anwendung der substantiven Baumwollfarbstoffe.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 28753.

[illegible] kg salzsaures Benzidin werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure von 20° B. in 800 Liter Wasser gelöst und sodann unter kräftigem Rühren

langsam und in kleinen Portionen eine Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit von 100 Proc. in 150 Liter Wasser zugesetzt; es entsteht eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man in eine Lösung von 55 kg naphthionsaurem Natron sowie von 12 kg essigsaurem Natron in 1000 Liter Wasser unter starkem Rühren einlaufen. Nach 12stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoffbrei mechanisch von der Lauge getrennt, in üblicher Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz verwandelt und getrocknet. Der so erhaltene neue Farbstoff färbt Wolle und Baumwolle, letztere auch ohne Anwendung von Beizen, echt roth.

Der Farbstoff (Natronsalz) bildet ein braunrothes Pulver, welches in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird er in grünglänzenden Krystallen erhalten. Salzsäure verursacht in dieser Lösung einen blauen, Natronlauge einen rothbraunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt eine Verbindung der Schwefelsäure mit der Säure des Farbstoffs als blauer Niederschlag aus.

Wegen seiner Empfindlichkeit gegen Säuren, selbst Essigsäure, ist Kongo auch als Reagens auf Säuren und als Indicator bei Titrirungen von Säuren und Alkalien empfohlen worden. P. Julius[1]) empfahl es zum Titriren von Anilin, Herzberg[2]) benutzte es zum Nachweis von freien Säuren im Papier. Nach E. Erdmann[3]) übertrifft es in Lösung — nicht auf damit getränktem Papier — an Empfindlichkeit den Lackmusfarbstoff. Nach Vulpius[4]) und Dieterich[5]) ist es bei Titrirungen nur für gewisse Zwecke brauchbar, namentlich zum Titriren von Anilin.

Durch Reduction wird Kongo in Benzidin und Naphtylendiaminsulfosäure: $C_{10}H_5 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$, gespalten. Da die letztere sich nach O. N. Witt[6]) mit Phenanthrenchinon zu einem Chinoxalin (Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure) condensiren lässt, so nehmen aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden Amidogruppen jener Säure die Orthostellung ein. Hieraus ergiebt sich die Constitutionsformel des Kongo:

Die angeführte Reaction mit Phenanthrenchinon ist ein ausgezeichnetes Mittel, um Kongo und andere Azofarbstoffe aus Naphthionsäure zu erkennen. Zur Prüfung wird ein derartiger Farbstoff zunächst in wässeriger Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinkstaub und Ammoniak reducirt.

Bei Kongo empfiehlt sich das letztere Verfahren, zumal man nach dem Erkalten der entfärbten Lösung das abgeschiedene Benzidin abfiltriren kann.

---

[1]) Ind. (1886) S. 109. — [2]) Mitth. d. königl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin 1885, S. 107. — [3]) Ind. (1887) **10**, 431. — [4]) Zeitschr. des österreich. Apothekervereins 1887, S. 287. — [5]) Industrieblätter 1887, S. 184. — [6]) Ber. (1886) **19**, 1719.

Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, bis fast zum Sieden erhitzt und dann rasch mit einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in der eben nöthigen Menge wässeriger Natriumdisulfitlösung, welche Natriumacetat enthält, versetzt. Ist man von einem aus Naphthionsäure hergestellten Azofarbstoff ausgegangen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, citronengelber Nadeln, welche aus dem Condensationsproduct des Phenanthrenchinons mit der Naphtylendiaminsulfosäure bestehen. Zur Reinigung werden die Krystalle — am besten nach Zusatz von etwas Alkohol — abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie bestehen aus dem Natriumsalz der oben erwähnten Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure und haben die Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{13}N_2SO_3Na = C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\,C(SO_3Na){=}CH.CN{=}C[1]C_6H_4 \\ \hspace{14em} | \\ [2]\,\text{———————}\,CN{=}C[2]C_6H_4 \end{array} \right. .$$

In reinem, siedendem Wasser und verdünntem Alkohol sind sie ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich. Die geringsten Spuren von Salzen schlagen die Substanz jedoch sofort vollständig nieder. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen in ein lebhaftes Orange umschlägt, aufgenommen. Verdünnte Säuren fällen aus der Lösung des Natriumsalzes die freie Sulfosäure in schön orangerothen Flocken, welche beim Kochen krystallinisch werden.

Anwendung. Kongo färbt Baumwolle in kochendem Bade, am besten bei Gegenwart von Seife, Glaubersalz, Kochsalz etc. mit der Nüance des Türkischroth.

Kongocorinth = Benzidin < Naphthionsäure / α-Naphtolsulfosäure NW

wird nach Patent Nr. 39096 durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz mit 1 Mol. Naphthionsäure und dann mit 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure NW dargestellt.

Der Farbstoff kommt als ein schwarzes, in Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver in den Handel. Salzsäure erzeugt in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag; Natronlauge färbt sie kirschroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser bildet sich ein violetter Niederschlag. Der Farbstoff färbt Baumwolle braunviolett.

Diaminscharlach = Benzidin < β-Naphtol-γ-disulfosäure / Phenol (äthylirt).

Darstellung. Man löst 1 kg des Farbstoffs

Benzidin < β-Naphtol-γ-disulfosäure / Phenol

in einer Auflösung von 50 g Soda und 70 g Aetznatron kochend heiss auf, lässt erkalten und setzt sodann 3 kg Alkohol unter gutem Umrühren hinzu.

Hierbei fällt der Farbstoff zum Theil aus. Sodann werden 500 g Bromäthyl zugesetzt und das Gemenge sieben bis acht Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf destillirt man den Alkohol und unverändertes Bromäthyl ab und krystallisirt den erhaltenen Farbstoff aus kochendem Wasser um.

Röthlich krystallinisches Pulver, in Wasser leicht mit rother Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung braunroth. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide in saurem und neutralem Bade, Baumwolle in alkalischem Bade scharlachroth.

Brillantkongo G

$$= \text{Benzidin} < \begin{matrix} \beta\text{-Naphtylamindisulfosäure R} \\ \beta\text{-Naphtylaminmonosulfosäure Br} \end{matrix}$$

entsteht nach Patent Nr. 41095 durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid mit 1 Mol. β-Naphtylamindisulfosäure R und dann mit 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure Br.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure erzeugt in der Lösung einen braunvioletten Niederschlag. Durch Natronlauge wird die Lösung wenig verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Das Brillantkongo G färbt Baumwolle im Seifenbade roth.

Diaminechtroth F $= \text{Benzidin} < \begin{matrix} \text{Salicylsäure} \\ \gamma\text{-Amidonaphtolsulfosäure} \end{matrix}$

bildet ein braunrothes Pulver, welches in Wasser mit rother Farbe löslich ist; es färbt gechromte Wolle echt roth.

Diaminschwarz RO $= \text{Benzidin} < \begin{matrix} \text{Amidonaphtolsulfosäure } \gamma \\ \text{Amidonaphtolsulfosäure } \gamma \end{matrix}$.

Der Farbstoff wird erhalten, wenn man Tetrazodiphenylchlorid auf eine alkalische Lösung von Amidonaphtolsulfosäure γ einwirken lässt (in saurer Lösung entsteht Diaminviolett N). Er färbt Baumwolle grauviolett. Auf der Faser lässt er sich diazotiren und giebt mit Entwicklern Schwarz.

Chrysamin G $= \text{Benzidin} < \begin{matrix} \text{Salicylsäure} \\ \text{Salicylsäure} \end{matrix}$,

wurde 1884 von E. Frank erfunden und zuerst von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co., im Grossen dargestellt. Der Farbstoff wurde in demselben Jahre auch unabhängig von den Obigen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf-

gefunden und eine Zeit lang unter dem Namen Flavophenin ausgegeben.

Darstellung. Das Chrysamin wird nach dem Patent Nr. 31658 durch Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure hergestellt.

Es bildet ein braunes, in Wasser schwer, in Alkalien leichter lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure entsteht in der Lösung ein brauner Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein brauner Niederschlag.

Verdünnte Natronlauge löst den Farbstoff mit braunvioletter Farbe unter Bildung des neutralen Salzes.

Das Chrysamin färbt Baumwolle im alkalischen Seifenbade gelb. Beim Auflösen und Färben ist zu beachten, dass das Chrysamin eine sehr grosse Empfindlichkeit gegen Metallsalze besitzt, wodurch die mit Chrysamin gefärbte Waare gebräunt wird. Zum Spülen des Garns darf z. B. kein Wasser verwendet werden, welches eine Zeit lang in eisernen Röhren gestanden hat, zum Färben kein Wasser, welches in kupfernen, unverzinnten Kesseln gekocht wurde.

Benzopurpurin 4B = Tolidin $<$ Naphthionsäure / Naphthionsäure,

wurde 1884 von G. Schultz und 1885 von C. Duisberg aus Tetrazoditolylchlorid und Naphthionsäure dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit braunrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure bewirkt in der Lösung einen blauen Niederschlag. Natronlauge verändert die Farbe nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade roth. Die Farbe ist gegen Essigsäure ziemlich beständig.

Benzopurpurin 6B [A], [By]

= Tolidin $<$ α-Naphtylaminsulfosäure L / α-Naphtylaminsulfosäure L'

entsteht nach Patent Nr. 35615 durch Combination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 2 Mol. der α-Naphtylaminsulfosäure von Laurent.

Der Farbstoff kommt als ein rothes Pulver, welches in Wasser mit gelbrother Farbe löslich ist, in den Handel. Auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Essigsäure zu der wässerigen Lösung fällt ein blauer Niederschlag. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen rothen Niederschlag ab. Concentrirte

Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Baumwolle wird im alkalischen Seifenbade durch Benzopurpurin 6 B bläulichroth gefärbt.

Benzopurpurin B = Tolidin< β-Naphtylaminsulfosäure Br / β-Naphtylaminsulfosäure Br'

wurde im Jahre 1885 von C. Duisberg durch Combination von Tetrazoditolylchlorid mit β-Naphtylamin-β-monosulfosäure dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver, welches sich in Wasser mit rothbrauner Farbe löst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen braunen Niederschlag. Natronlauge bewirkt keine Farbenänderung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheiden sich dunkelblaue Flocken ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade roth. Die Farbe ist gegen Essigsäure beständig.

Deltapurpurin 5 B [By], [A].

Der Farbstoff wurde im Jahre 1886 von Fr. Bayer und C. Duisberg[1]) durch Combination von Tetrazoditolyl mit technischer β-Naphtylamin-δ-sulfosäure dargestellt. Da letztere Verbindung ca. 50 Proc. der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und 50 Proc. β-Naphtylamin-β-sulfosäure enthält, und diese beiden Säuren gegen Tetrazoditolyl gleich reactionsfähig sind, so besteht das Deltapurpurin 5 B, wie G. Schultz[2]) gezeigt hat, aus einem Gemenge von drei Farbstoffen. Es enthält nämlich der Hälfte nach den Farbstoff Tolidin |δ-Säure / |β-Säure, zu 1/4 Benzopurpurin B und zu 1/4 Deltapurpurin 7 B. Das Deltapurpurin 5 B kommt als ein rothbraunes, in Wasser mit lebhaft gelbrother Farbe lösliches Pulver in den Handel. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein brauner Niederschlag. Verdünnte Essigsäure färbt die Lösung braun; aus concentrirter Lösung des Farbstoffs wird mit Eisessig die Farbstoffsäure des Deltapurpurins 7 B (s. o.) ausgefällt. Eine Lösung von Magnesiumsulfat fällt die Farbsäure des Deltapurpurins 7 B, welche ein schwerlösliches Magnesiumsalz bildet, aus. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen rothen Niederschlag ab. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine braune Fällung. Baumwolle wird durch den Farbstoff im Seifenbade roth gefärbt.

---

[1]) Ber. (1887) 20, 1430; D. R.-P. Nr. 42021 vom 14. April 1886. — [2]) Ber. (1887) 20, 3159.

Rosazurin B [By], [A]

$$= \text{Tolidin} < \begin{matrix}\text{Methyl-}\beta\text{-naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure} \\ \text{Methyl-}\beta\text{-naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure}\end{matrix}$$

entsteht nach Patent Nr. 41761 durch Combination von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 2 Mol. Methyl-β-naphtylamin-δ-sulfosäure. Der als ein braunes Pulver in den Handel kommende Farbstoff löst sich in Wasser mit kirschrother Farbe auf. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen rothvioletten Niederschlag; von Natronlauge wird die Lösung nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Die Darstellung der Methyl- und Aethylnaphtylaminsulfosäuren geschieht nach den Angaben des deutschen Patentes Nr. 41506 der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in folgender Weise:

I. Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. 100 kg β-naphtylamin-β-monosulfosaures Natron werden mit ca. 500 Liter Wasser zu einem dunnen Brei angerührt, mit einer wässerigen Lösung von 55 kg methylschwefelsaurem Natron in einem Autoclaven zehn Stunden auf 180 bis 200° C. erhitzt. Es bildet sich die freie methylirte β-Naphtylaminsulfosäure, welche durch Abfiltriren von etwa unverändertem Natronsalz getrennt werden kann.

Wendet man an Stelle von 55 kg methylschwefelsaurem Natron 66 kg äthylschwefelsaures Natron an, so erhält man die äthylirte Saure.

II. Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure. 100 kg des Natronsalzes der durch Patent Nr. 39925 geschützten β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure werden in 800 Liter Wasser gelost und in einem ausgebleiten eisernen Druckkessel mit 24 kg Chloräthyl oder 40 kg Bromathyl oder 54 kg Jodäthyl einige Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt, bis die Einwirkung vollendet ist. Nach dem Erkalten filtrirt man die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser dagegen ziemlich schwer losliche freie athylirte Deltasäure ab.

Will man die methylirte Deltasaure erhalten, so wendet man ohne Aenderung des Verfahrens an Stelle des Chlor-, Brom- oder Jodathyls, Chlor-, Brom- oder Jodmethyl an.

Deltapurpurin 7B [A], [By]

$$= \text{Tolidin} < \begin{matrix}\beta\text{-Naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure} \\ \beta\text{-Naphtylamin-}\delta\text{-sulfosäure}\end{matrix}$$

Der von Bayer und Duisberg zuerst dargestellte Farbstoff entsteht nach Patent Nr. 42021 durch Combination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 2 Mol. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Das Deltapurpurin 7B bildet ein rothbraunes Pulver, welches sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser loslich ist. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung einen braunen, Essigsäure einen

braunvioletten Niederschlag hervor. Magnesiasulfat fällt das in reinem Wasser sehr schwer lösliche, in salzhaltigem Wasser unlösliche Magnesiasalz aus. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung den Farbstoff ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag ab. Der Farbstoff färbt Baumwolle im Seifenbade bläulich roth.

Kongo-Corinth B [A], [By] $= \text{Tolidin} < \begin{matrix} \text{Naphthionsäure} \\ \alpha\text{-Naphtolsulfosäure} \end{matrix}$,

wird nach Patent Nr. 39096 durch Combination von 1 Mol. Tetrazoditolylchlorid mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. Naphtolmonosulfosäure NW dargestellt. Der Farbstoff kommt als ein grünschwarzes Pulver in den Handel, welches sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe auflöst. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag hervor. Verdünnte Essigsäure verändert die Farbe der Lösung sehr wenig, färbt aber etwas bläulicher. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung entsteht eine kirschrothe Färbung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein violetter Niederschlag aus. Baumwolle wird im Seifenbade durch den Farbstoff braunviolett gefärbt.

Azoblau $= \text{Tolidin} < \begin{matrix} \alpha\text{-Naphtolsulfosäure NW} \\ \alpha\text{-Naphtolsulfosäure NW} \end{matrix}$.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 35341.

50 kg schwefelsaures Tolidin werden in 1000 Liter Wasser und 60 kg Salzsäure von 20° B. eingerührt, und unter Zusatz der erforderlichen Menge Eis wird eine Lösung von 22 kg salpetrigsaurem Natron langsam hinzugefügt. Das so erhaltene Tetrazoditolylchlorid wird darauf langsam in eine Lösung von 85 kg α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 40 kg Soda in 2000 Liter Wasser langsam einlaufen gelassen. Es scheidet sich das Azoblau in Form eines dunkelblauen Niederschlages ab. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Kochsalz, filtrirt und trocknet.

Der Farbstoff kommt als ein blauschwarzes Pulver in den Handel, welches in Wasser mit violetter Farbe löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung fällt ein violetter Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Niederschlag ab. Baumwolle wird durch den Farbstoff im Seifenbade blauviolett gefärbt.

Chrysamin R $= \text{Tolidin} < \begin{matrix} \text{Salicylsäure} \\ \text{Salicylsäure} \end{matrix}$.

Der Farbstoff, welcher Baumwolle im Seifenbade etwas röther als das aus Tetrazodiphenylchlorid erhaltene Chrysamin G färbt,

kommt als ein gelbbraunes Pulver in den Handel. Aus der braungelben wässerigen Lösung scheiden Salzsäure und Essigsäure braune Flocken ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser werden braune Flocken abgeschieden.

Benzoazurin G [By], [A] = Dianisidin<α-Naphtolsulfosäure / α-Naphtolsulfosäure.

Dieser von C. Duisberg zuerst dargestellte Farbstoff entsteht nach Patent Nr. 38802 durch Einwirkung von Tetrazodimethoxyldiphenylchlorid auf 2 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W.

Das Handelsproduct bildet ein blauschwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Salzsäure verursacht in der Lösung einen violetten Niederschlag, Natronlauge eine fuchsinrothe Lösung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit blauer Farbe gelöst; Wasser scheidet aus dieser Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab.

Azoviolett [By], [A] = Dianisidin<Naphthionsäure / α-Naphtolsulfosäure N W,

wird nach Patent Nr. 40247 durch Combination von 1 Mol. salzsaurem Tetrazodimethoxyldiphenyl mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. α-Naphtolsulfosäure N W dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein schwarzblaues Pulver, welches in Wasser mit rothvioletter Farbe loslich ist. Salzsäure ruft in der Lösung einen blauen Niederschlag hervor. Natronlauge färbt die Lösung fuchsinroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein blauer Niederschlag.

Farbstoffe aus Diamidostilbendisulfosäure.

Wie schon oben erwähnt wurde, verhält sich die Diamidostilbendisulfosäure analog dem Benzidin und liefert substantive Baumwollfarbstoffe.

Es sind:

Hessisch Bordeaux

= Diamidostilbendisulfosäure<α-Naphtylamin / α-Naphtylamin.

Hessisch Purpur N

= Diamidostilbendisulfosäure<β-Naphtylamin / β-Naphtylamin.

Hessisch Brillantpurpur

$$= \text{Diamidostilbendisulfosäure} < \begin{array}{l} \beta\text{-Naphtylaminsulfosäure Br} \\ \beta\text{-Naphtylaminsulfosäure Br} \end{array}.$$

Hessisch Violett

$$= \text{Diamidostilbendisulfosäure} < \begin{array}{l} \alpha\text{-Naphtylamin} \\ \beta\text{-Naphtol} \end{array}.$$

$$\text{Brillantgelb} = \text{Diamidostilbendisulfosäure} < \begin{array}{l} \text{Phenol} \\ \text{Phenol} \end{array}.$$

$$\text{Chrysophenin} = \text{Diamidostilbendisulfosäure} < \begin{array}{l} \text{Phenol} \\ \text{Phenetol} \end{array}.$$

Von diesen Farbstoffen ist das Chrysophenin der wichtigste.

$$\text{Chrysophenin} = \begin{array}{l} CH[1]C_6H_3 \begin{cases} [2]SO_3Na \\ [4]N{=}N[4]C_6H_4[1]OH \end{cases} \\ \| \\ CH[1]C_6H_3 \begin{cases} [4]N{=}N[4]C_4H_4[1]O.C_2H_5 \\ [2]SO_3Na \end{cases} \end{array}.$$

Der Farbstoff wird durch Aethylirung des Brillantgelbs nach dem Patent Nr. 42466 erhalten. Er bildet ein rothgelbes, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung scheidet sich ein violetter Niederschlag ab; mit Natronlauge bildet sich ein braungelber Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich ein blauvioletter Niederschlag ab.

Von anderen Disazofarbstoffen der Kongogruppe kommen noch folgende in Betracht:

$$\text{Carbazolgelb [B]} = \text{Diamidocarbazol} < \begin{array}{l} \text{Salicylsäure} \\ \text{Salicylsäure} \end{array}.$$

Rouge de St. Denis

$$= \text{Diamidoazoxytoluol} < \begin{array}{l} \alpha\text{-Naphtolsulfosäure NW} \\ \alpha\text{-Naphtolsulfosäure NW} \end{array}.$$

Sulfonazurin

$$= \text{Benzinsulfondisulfosäure} < \begin{array}{l} \text{Phenyl-}\beta\text{-naphtylamin} \\ \text{Phenyl-}\beta\text{-naphtylamin} \end{array}.$$

$$\text{Carbazolgelb [B]} = \begin{array}{l} C_6H_3{-}N{=}N{-}C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CO_2Na \end{cases} \\ | \qquad > NH \\ C_6H_3{-}N{-}N{-}C_6H_3 \begin{cases} CO_2Na \\ OH \end{cases} \end{array}.$$

Die Darstellung des von Bohn erfundenen Farbstoffs erfolgt nach D. R.-P. Nr. 46438.

Darstellung. Zur Herstellung des Diamidocarbazols wird zunächst Dinitrocarbazol in der Weise erhalten, dass man in eine auf 80° C. erhitzte Mischung von 1 Thl. Carbazol mit 5 Thln. Eisessig langsam und

unter Umrühren 1.3 Thle. Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. einträgt und dann noch eine halbe Stunde auf 100° C. erhitzt. Das nach dem Erkalten als gelbes, krystallinisches Pulver ausgeschiedene Dinitrocarbazol wird filtrirt und gut ausgewaschen. Die Reduction des so erhaltenen Dinitrocarbazols lässt sich durch mehrstündiges Digeriren desselben mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade ausführen, zweckmässiger indessen verfährt man folgendermaassen: 6.5 kg Dinitrocarbazol werden mit 30 kg Wasser zu einem Teige angerührt und kalt mit 10 kg Zinkstaub vermischt. Dann werden in die zuvor auf 50° C. erwärmte Mischung 25 kg Natronlauge von 40° B. eingetragen. Nach fernerem achtstündigem Erhitzen auf 90° C. wird das Reductionsproduct mit 100 Liter Wasser vermischt und filtrirt. Die abfiltrirte, rohe Base, die noch unangegriffenen Zinkstaub enthält, wird in 50 Liter Salzsäure von 20° B. eingetragen, wobei sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinkdoppelsalz vermischt mit salzsaurem Salz des Diamidocarbols ausscheidet. Der abgepresste Niederschlag wird in 150 kg Wasser gelöst, nöthigenfalls die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit 10 kg Glaubersalz versetzt, wodurch das schwer lösliche Diamidocarbazolsulfat in feinen Nadeln ausgefällt wird. Die freie Base ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Form silberglänzender Blättchen, die bei 250° C. noch nicht schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, feinen, farblosen Nadeln, welche in einem Ueberschuss von Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, säurehaltiges Wasser nimmt es dagegen mit Leichtigkeit auf.

5 kg schwefelsaures Diamidocarbazol werden mit 6 kg Salzsäure von 20° B., 100 kg Wasser und 100 kg Eis fein vertheilt und mit 5 kg Natriumnitrit, gelöst in der dreifachen Menge Wasser, diazotirt. Die enstandene Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 4.75 kg Salicylsäure, in 200 kg Wasser und 15 kg Natronlauge von 40° B. eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort tiefroth und nach ungefähr 24 Stunden ist sie gelbbraun geworden. Nun wird aufgekocht und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen.

Der Farbstoff kommt als ein braungelbes Pulver in den Handel, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe löst. Er färbt ungebeizte Baumwolle in kochendem alkalischem Bade gelb.

Trisazofarbstoffe.

Trisazofarbstoffe können nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Ein öfters angewendetes Verfahren besteht darin, dass man zwischen den ersten und zweiten und dritten Componenten eine diazotirbare Componente, z. B. Naphtylamin, einschiebt.

Zu derartigen Trisazofarbstoffen gehören z. B. folgende:

Benzograu [By]

= Benzidin < Salicylsäure
α-Naphtylamin · α-Naphtolsulfosäure NW

Diaminbronze G [C]

= Benzidin < Salicylsäure / Amidonaphtolsulfosäure H + m-Phenylendiamin.

Benzoindigoblau [By]

= Tolidin < Dioxynaphtalinsulfosäure S / α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinsulfosäure S.

Ein anderes Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass man auf einen Kongofarbstoff, dessen zweiter (resp. dritter) Component sich nochmals combiniren lässt, eine Diazoverbindung einwirken lässt.

Zu derartigen Farbstoffen gehören:

Diamingrün [C] = Benzidin < Salicylsäure / > Amidonaphtoldisulfosäure H. / p-Nitranilin

Kongobraun G [A] = Benzidin < Salicylsäure / > Resorcin. / Sulfanilsäure

Anhang zu den Azofarbstoffen: Tartrazin.

Tartrazin[1]:

```
NaCO2—C—C=N.NH                      NaCO2—C—CH—N=N
      ||  |     |                         ||  |      |
      N   CO   C6H4                       N   CO    C6H4
       \ /      |          resp.           \ /       |
        N      SO3Na                        N       SO3Na
        |                                   |
       C6H4                                C6H4
        |                                   |
      SO3Na                               SO3Na
```

Der 1884 von Ziegler erfundene Farbstoff wird durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin-p-Sulfosäure auf 1 Mol. Dioxyweinsäure dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 34294.

10 Thle. dioxyweinsaures Natron werden mit 16 Thln. Wasser angerührt und auf ca. 40° erwärmt; bei dieser Temperatur wird die zur Lösung des Salzes erforderliche Menge Salzsäure zugegeben (13 Thle.).

[1] Ber. (1887) 20, 834; R. Anschütz, Ann. 294, 219.

Die Lösung wird filtrirt und mit einer klaren Lösung von 20 Thln. Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure) in 60 Thln. Wasser und 10 Thln. 30procentiger Natronlauge gemischt. Man erwärmt eine Zeit lang auf ca. 80°.

Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet. Derselbe ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und färbt ein reines lichtbeständiges Gelb auf animalischer Faser.

Das Tartrazin ist ein geschätzter Wollfarbstoff, welcher sich durch seine Licht- und Walkechtheit auszeichnet.

4. Auramine.

Auramin, $C_{17}H_{22}N_3Cl + H_2O$.

Der im Jahre 1883 von H. Caro und A. Kern[1]) erfundene Farbstoff wird nach drei Verfahren dargestellt.

1. Durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Salmiak und Chlorzink auf 150 bis 160° (Caro und Kern).
2. Durch Erhitzen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Schwefel im Ammoniakstrom [Walter 1887[2]), Sandmeyer 1889[3])].
3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Methylphenylauramin; letzteres entsteht aus Dimethylamidobenzomethylanilin, Phosphoroxychlorid und Dimethylanilin [Fuchs[4])].

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 29060.

In einen mit Oel- oder Luftbad versehenen, auf ungefähr 200° C. vorgeheizten emaillirten Kessel wird eine innige Mischung von 25 kg Tetramethyldiamidobenzophenon, 25 kg Salmiak und 25 kg Chlorzink eingetragen. Allmählich schmilzt die Mischung zusammen und färbt sich tief gelb. Um das Zusammenschmelzen der Masse zu befördern, wird dieselbe von Zeit zu Zeit kräftig durchgerührt. Bei einer Temperatur im Innern der Schmelze von etwa 150 bis 160° C. beendigt sich die Farbstoffbildung in vier bis fünf Stunden. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass sich eine Probe des Schmelzproductes nahezu vollständig in heissem Wasser löst. Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann zerkleinert und zunächst mit kaltem, schwach salzsäurehaltigem Wasser bis zur Entfernung der Hauptmenge des überschüssigen Salmiaks und Chlorzinks behandelt. Man erschöpft den Rückstand sodann mit heissem Wasser und fällt die von etwa unangegriffener Ketonbase filtrirten Auszüge mit Kochsalz.

Der krystallinische Niederschlag kann durch Umlösen in heissem Wasser und Krystallisiren vollends gereinigt werden.

Der Farbstoff kommt vollwerthig als Auramin O [B], [J], [G], [M], [S] mit Dextrin gestellt als Auramin I und Auramin II in

---

1) D. R.-P. Nr. 29060. — 2) Pli cacheté, N. 54 v. 13. Mai 1887 vergl. Bull. soc. ind. Mulh. Febr. bis März 1895, S. 82. — 3) D. R.-P. Nr. 53614 und 58277 [G]. — 4) D. R.-P. Nr. 41751 und 44077 [M].

den Handel. Für medicinische Zwecke wird er als *Pyoctaninum aureum* verkauft.

Eigenschaften. Der im D. R.-P. Nr. 29060 beschriebene Farbstoff wurde von Gräbe[1]), Fehrmann[2]) und Stock[3]) näher untersucht.

Der Farbstoff (schwefelgelbes Pulver) ist das Chlorhydrat einer farblosen Base, welche mit Säuren intensiv gelb gefärbte, meist gut krystallisirende Salze bildet. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser sind: das Chlorhydrat, Sulfat und Acetat; schwerer löslich die Chlorzinkdoppelverbindung und schwer oder kaum löslich in der Kälte das jodwasserstoff- und rhodanwasserstoffsaure Salz. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Mineralsäuren zu denselben zeigt sich anfangs keine Veränderung, beim längeren Stehen in der Kälte und schnell beim Erhitzen tritt indessen Entfärbung ein unter Rückbildung der Ketonbase und Abspaltung von Ammoniak. Durch alkalische Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, wird die alkoholische Lösung in der Kälte langsam entfärbt. Auf Wasserzusatz scheidet sich das bei 135° schmelzende Leukauramin, $C_{17}H_{23}N_3$, aus, welches beim Erwärmen mit Eisessig unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Tetramethyldiamidobenzhydrol tief blau wird. Für die Constitution der Auraminbase giebt Gräbe die Formel:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{=}NH,$$

während Stock für die Formel

$$\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\Cl(CH_3)_2N{=}C_6H_4\end{matrix}\!\!\geqslant C.NH_2$$

verschiedene Gründe geltend macht.

Der Farbstoff wird besonders zum Färben von mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle[4]) und Papier verwendet. Auch für Mischfarben (Scharlachtöne) mit Safranin und Fuchsin findet er vielfach Anwendung.

Ausser dem Auramin O wird noch das Auramin G [B], [G], [J] dargestellt, welches mehr grünlichgelb als Auramin O färbt.

Die Darstellung des Auramin G geschieht nach D. R.-P. Nr. 67478 [B] durch Erhitzen von symmetrischem Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan mit Schwefel im Ammoniakgasstrom.

Der Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser mit hellgelber Farbe

---

[1]) Monit. scient. 1887, S. 600; Ber. (1887) 20, 3260. — [2]) Ber. (1887) 20, 2844. — [3]) Journ. prakt. Chem. (1893) N. F. 47, 401. — [4]) Vergl. Lehne. Nr. 218.

lösliches Pulver. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Lösung unter Bildung von Salmiak und Dimethyldiamido-di-o-tolylketon entfärbt.

Das Auramin G wird zu denselben Zwecken als Auramin O verwendet.

5. Triphenylmethanfarbstoffe.

Von dem Kohlenwasserstoff Triphenylmethan, $CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$, leitet sich eine grössere Anzahl von Farbstoffen ab, welche sämmtlich als Anhydride von Derivaten des Triphenylcarbinols, $C(OH) \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$ aufzufassen sind.

Typische Vertreter der verschiedenen Classen der Triphenylfarbstoffe sind das Malachitgrün, das p-Fuchsin und die p-Rosolsäure.

Die Monoderivate des Triphenylcarbinols bilden keine brauchbaren Farbstoffe. Letztere entstehen vielmehr erst, wenn zwei und mehr Amido-, resp. Hydroxylgruppen vorhanden sind.

a) Gruppe des Malachitgrüns.

Malachitgrün, $C_{69}H_{79}N_6OCl_7Zn_2$ (Zinksalz) oder $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ (Oxalat).

Der auch unter den Namen Malachitgrün B, Benzalgrün, Neuvictoriagrün, Neugrün, Solidgrün cryst., Solidgrün O, Diamantgrün, Echtgrün, Bittermandelölgrün u. s. w. in den Handel kommende Farbstoff bildet gewöhnlich entweder das Chlorzinkdoppelsalz oder Oxalat des Tetramethyldi-p-amidotriphenylcarbinols. Seltener wird das in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Pikrat: Malachitgrün spritlöslich benutzt. Auch das Eisenchloriddoppelsalz kommt im Handel vor. Das Chlorzinkdoppelsalz besitzt die obige empirische Formel oder aufgelöst $3(C_{23}H_{25}N_2Cl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$. Die Constitutionsformel ist folgende:

$$3\,C \begin{cases} C_6H_5 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \cdot Cl \end{cases} + 2ZnCl_2 + H_2O.$$

Gemäss den Anschauungen von Nietzki kommt dem zinkfreien Farbstoff die Formel

$$C_6H_5 \cdot C \begin{cases} =C_6H_4=N(CH_3)_2Cl \\ -C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases}$$

zu.

Dem Oxalat kommt ausser der obigen empirischen Formel

$$C_{52}H_{54}N_4O_{12} = 2\,C_{23}H_{24}N_2 + 3\,C_2H_2O_4$$

die Constitutionsformel:

$$C_6H_5.C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2.H_2C_2O_4 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2.O.CO \end{cases}$$

$$C_6H_5.C\begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2.O.CO \\ C_6H_4.N(CH_3)_2.H_2C_2O_4 \end{cases}.$$

Geschichte. Im Jahre 1877 beobachtete O. Fischer[1], dass die Salze des aus Bittermandelöl, Dimethylanilin und Chlorzink gebildeten Tetramethyldiamidotriphenylmethans, namentlich das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure, sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schönen blaugrünen Farbstoffen oxydiren. Anfangs 1878 entdeckte O. Döbner[2], dass man durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink direct einen grünen Farbstoff herstellen kann, welcher sich vor dem Methylgrün durch seine Beständigkeit auszeichnet. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation liess sich diese Methode patentiren[3] und stellte den Farbstoff, welchen sie als Malachitgrün in den Handel brachte, dar. Bald darauf wurde jedoch auch das Bittermandelölverfahren O. Fischer's so weit ausgebildet, dass nach demselben der Farbstoff fabricirt werden konnte[4]. Nach der letzteren Methode allein wird der Farbstoff heute dargestellt.

Darstellung[5]. Um zunächst die Leukobase des Malachitgrüns, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, zu erhalten, wird 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Dimethylanilin condensirt. Als Condensationsmittel kann Chlorzink, Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Natriumdisulfat dienen. Man bringt z. B. 100 kg Dimethylanilin und 40 kg Bittermandelöl in einen mit Rührwerk versehenen doppelwandigen Kessel, rührt das Gemenge gut durch einander und setzt in der Zeit von zwei Stunden 40 kg trockenes, pulverförmiges Chlorzink hinzu. Hierauf wird der Kessel geschlossen und einen Tag auf 90°, dann einen zweiten Tag auf 100 bis 110° erhitzt. Das Reactionsproduct wird darauf in einen Destillirapparat gebracht, um die unveränderten Oele abzublasen. Dann wird die flüssige Chlorzinklauge von der Leukobase getrennt und letztere gewaschen und getrocknet. Die Aus-

---

[1]) Ber. (1877) **10**, 1624; vergl. ibid. (1876) **9**, 1753; (1877) **10**, 952; (1878) **11**, 950; (1879) **12**, 791, 796, 1684, 1693; (1880) **13**, 665; Ann. (1881) **206**, 83. — [2]) Ber. (1878) **11**, 1236; (1879) **12**, 1462; (1880) **13**, 610, 2222; (1882) **15**, 232; Ann. (1883) **217**, 223. — [3]) D. R.-P. Nr. 4322 vom 26. Febr. 1878. — [4]) Ber. (1879) **12**, 796. — [5]) Die hier gegebene Beschreibung des Verfahrens ist einem Aufsatze von O. Mühlhäuser: „Ueber die Industrie des Bittermandelölgrüns" entnommen [Dingl. (1887) **263**, 249 ff.]. Selbstverständlich ist sie nur als ein Beispiel für den Gang eines fabrikatorischen Verfahrens zu betrachten.

beute beträgt ca. 125 kg Leukobase. — Zur Ueberführung in die Farbbase, das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, werden 33 kg Leukobase zunächst in 200 Liter Wasser und 25 kg Salzsäure von 21° B. aufgelöst, dann mit 31 kg Essigsäure von 40 Proc. versetzt und in das Gemenge sehr rasch eine Paste aus Bleisuperoxyd, welche aus 22.5 kg Bleiglätte, 42 kg Essigsäure von 40 Proc. und 27 kg Chlorkalk hergestellt wurde, eingerührt. Nach erfolgter Oxydation wird das Blei durch eine Auflösung von 24 kg Natriumsulfat in 100 Liter Wasser ausgefällt, und nach 12stündigem Stehen filtrirt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff durch Zusatz von 20 kg Chlorzink und 175 kg Kochsalz niedergeschlagen und nach 12stündigem Stehen filtrirt. Der wesentlich aus dem Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffs und Harz bestehende Rückstand wird hierauf in 800 Liter heissem Wasser aufgelöst, dann mit ca. 200 Liter kaltem Wasser versetzt, nach dem Erkalten auf 40° filtrirt und mit 33 kg Ammoniak versetzt. Hierdurch wird die Base des Malachitgrüns als eine röthliche harzige Masse ausgefällt. Sie wird in Oxalsäurelösung aufgelöst und der Krystallisation überlassen.

Die Farbbase des Malachitgrüns, das Tetramethyldi-p-amidotriphenylcarbinol, $C_{23}H_{26}N_2O = C(OH)\begin{cases} C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2, \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \end{cases}$ lässt sich auf Zusatz von Natronlauge zu ihren Salzen in Gestalt eines schwach röthlichen Niederschlages abscheiden. Sie wird am besten rein dargestellt, wenn man ihr gut krystallisirendes, oxalsaures Salz mit Ammoniak versetzt, die abgeschiedene Base abfiltrirt, abpresst, trocknet, und aus Benzol umkrystallisirt. Von Wasser wird sie kaum aufgenommen, in kochendem Wasser schmilzt sie. Sie ist leicht in kaltem Alkohol mit grüner Farbe löslich, frisch gefällt auch in Aether. In krystallisirter Form wird sie von Aether nur schwer gelöst. In Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie ziemlich löslich. Von Benzol oder Petroleumäther wird sie in der Hitze leicht, in der Kälte weniger leicht aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten der Lösung in Benzol krystallisirt sie in farblosen, würfelförmigen, bei 132° schmelzenden Krystallen.

Zink und Salzsäure verwandelt sie in Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird sie nicht verändert (Unterschied von Methylgrün). Salzsäure verwandelt sie bei 250° in Dimethylamidobenzophenon (Schmelzpunkt 90°). Schwefelsäure führt sie in Sulfosäuren über, von denen bisher die Monosulfosäure näher untersucht wurde. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein neutraler Nitrokörper, der wahrscheinlich sechs Nitrogruppen enthält. Beim Erhitzen der Base mit Alkohol auf 110 bis 120° entsteht der bei 162° schmelzende Aethyläther. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base zu dem bei 171 bis 172° schmelzenden Jodmethylat, $C_{23}H_{26}N_2O \cdot 2\,CH_3J$.

Salze[1]). Die Base löst sich in Säuren in der Kälte fast farblos auf; erst beim Erwärmen tritt Grünfärbung hervor, wobei ein Molecül Wasser abgespalten wird. Die Base vereinigt sich mit Säuren in mehreren Verhältnissen zu Salzen. Diejenigen Salze, welche sie mit organischen Säuren bildet, sowie die neutralen Salze der Mineralsäuren, besitzen eine prachtvoll grüne Farbe. Ihre Lösungen färben die thierische Faser, Jute und gebeizte Baumwolle intensiv smaragdgrün. Die meisten Salze, z. B. das salzsaure, das salpetersaure, das schwefelsaure oder das essigsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich; das Oxalat ist schwieriger löslich, am schwierigsten das Pikrat. Ausserdem entstehen mit einem Ueberschuss von Mineralsäure noch rothgelbe, saure Salze, welche auf Zusatz von Wasser wieder in die neutralen Salze übergehen.

Das in Wasser fast unlösliche Pikrat krystallisirt aus Benzol in goldgelben Nadeln. Das Sulfat, $C_{23}H_{24}N_2 . H_2SO_4$, krystallisirt entweder in dicken, wasserfreien Krystallen oder mit 1 Mol. H_2O in kantharidenglänzenden Nadeln.

Die Zusammensetzung des metallisch grünglänzende Blättchen bildenden Oxalats oder des in messinggelben Prismen krystallisirenden Chlorzinkdoppelsalzes ist bereits oben angegeben worden. Diese beiden Salze kommen fast ausschliesslich in den Handel.

Der Farbstoff ist in Wasser, Aethylalkohol und Amylalkohol löslich. Auf Zusatz von Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der wässerigen Lösung tritt eine rothgelbe Färbung ein. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung wird die Farbbase (s. o.) als rothbrauner Niederschlag ausgefällt; letztere wird von Aether aufgenommen; die ätherische Lösung färbt sich auf Zusatz von Essigsäure grün. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung erst gelbgrün, dann grün. Chlorkalk entfärbt die wässerige Lösung des Farbstoffs sofort.

Anwendung. Zur Bereitung des Färbebades übergiesst man 1 Thl. Farbstoff mit ca. 200 Thln. kochendem Wasser und rührt bis zur völligen Auflösung um. Zur besseren Auflösung kann man auch mit etwas Essigsäure und kaltem Wasser anrühren und dann kochendes Wasser zusetzen. Seide wird in einem lauwarmen Seifenbade oder ungebrochenen Bastseifenbade ausgefärbt, gespült und mit Essigsäure kalt avivirt. Wolle wird direct unter Zusatz

---

[1]) E. und O. Fischer, Ber. (1879) **12**, 2348; O. Fischer, Ann. (1881) **206**, 129; Ber. (1881) **14**, 2520; O. Döbner, ibid. (1880) **13**, 2222; Ann. (1883) **217**, 251.

von wenig schwefelsaurer Thonerde oder von Weinsteinpräparat gefärbt. Zur Erzielung von gesättigten Tönen ist ein Vorbeizen mit unterschwefligsaurem Natrium und Salzsäure erforderlich. Baumwolle wird vor dem Ausfärben mit Tannin und Brechweinstein gebeizt und kalt oder höchstens lauwarm gefärbt. Jute färbt sich direct ohne Beize.

$$\text{Brillantgrün: } C_{27}H_{34}N_2O_4S = C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 . SO_4H \end{cases}.$$

Der auch unter den Namen Malachitgrün G, Diamantgrün G, Aethylgrün, Smaragdgrün oder Solidgrün J in den Handel kommende Farbstoff ist gewöhnlich das Sulfat des Tetraäthyldi-p-amidotriphenylcarbinols; seltener wird das Oxalat:

$$C_{29}H_{36}N_2O_5 = C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)_2 . COO . COOH + H_2O \end{cases}$$

verwendet. Der Farbstoff wurde 1879 von Bindschedler und Busch und 1880 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik hergestellt und ist später von O. Döbner[1]) und O. Fischer[2]) wissenschaftlich untersucht worden.

Er wird in analoger Weise wie das Malachitgrün hergestellt[3]). Als Sulfat bildet er goldglänzende Krystalle (Handelswaare); das Oxalat krystallisirt in grossen, goldglänzenden, aus dicken Prismen zusammengesetzten Krystallaggregaten. In gepulvertem Zustande über Schwefelsäure oder Kalk getrocknet, verliert das Oxalat seinen Goldglanz und wird allmählich matt blaugrün.

Die Reactionen des Brillantgrüns stimmen mit denen des Malachitgrüns überein. Auch die Anwendung in der Färberei ist dieselbe, nur ist zu bemerken, dass die Nüance gelber als die des Malachitgrüns ist.

$$\text{Victoriagrün 3 B: } C_{23}H_{22}N_2Cl_3 = C \begin{cases} C_6H_3Cl_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 . Cl \end{cases}.$$

Dieser auch als Neu-Solidgrün 3 B in den Handel kommende Farbstoff wird durch Condensation von Dichlorbenzaldehyd (COH : Cl : Cl = 1 : 2 : 5) mit Dimethylanilin und Oxydation der so gebildeten Leukobase dargestellt.

Das Handelsproduct bildet ein metallisch grünglänzendes Krystallpulver, welches sehr wenig in kaltem, leichter in heissem

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 2229. — [2]) Ibid (1881) **14**, 2520. — [3]) Vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) **263**, 260.

Wasser mit grünblauer Farbe löslich ist; heisse Lösungen gestehen beim Erkalten gallertartig. In Alkohol ist der Farbstoff mit grünblauer Farbe löslich. Salzsäure färbt seine wässerige Lösung gelb, Natronlauge rothgelb. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe. Der Farbstoff färbt Seide, Wolle und mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grün. Die Nüance ist bläulicher als die des Malachitgrüns. Der Farbstoff eignet sich auch für Lackfarben.

Condensirt man Dichlorbenzaldehyd mit Monomethyl-o-toluidin und oxydirt die so erhaltene Leukobase, so erhält man einen Farbstoff, welcher unter dem Namen Firnblau in den Handel kommt. Derselbe bildet ein rothviolettes, in Wasser mit grünblauer Farbe lösliches Pulver. Er färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle grünstichig blau.

Säuregrünfarbstoffe und verwandte Farbstoffe.

Durch Condensation von Benzaldehyd mit Methylbenzylanilin und Aethylbenzylanilin, Sulfuration der entstandenen Leukobasen und Oxydation der gebildeten Sulfosäuren werden Farbstoffe erhalten, welche als Säuregrün oder Lichtgrün SF in den Handel kommen. Die aus Methylbenzylanilin erhaltenen Producte sind bläulicher als die aus Aethylbenzylanilin hergestellten. Diese Farbstoffe enthalten je drei Sulfogruppen (s. u. Lichtgrün SF gelblich).

Ein nur zwei Sulfogruppen enthaltender Farbstoff dieser Reihe ist das Guineagrün B, welches dargestellt wird, wenn man Benzaldehyd mit Aethylbenzylanilinsulfosäure condensirt und die gebildete Leukosulfosäure oxydirt.

Zu derselben Classe gehören auch Patentblau, Cyanol, Cyanin B, Chromgrün, Chromviolett, Azogrün und Echtgrün.

Lichtgrün SF gelblich:

$$C_{37}H_{35}N_2O_{10}S_3Na_3 = C(OH)\begin{cases} C_6H_4 . SO_3Na \\ C_6H_4 . N\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2 . C_6H_4 . SO_3Na. \end{cases} \\ C_6H_4 . N\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2 . C_6H_4 . SO_3Na \end{cases} \end{cases}$$

Der im Jahre 1879 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, dann auch von den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer und Co. in den Handel gebrachte Farbstoff, welcher auch unter den Namen Säuregrün, Säuregrün extra conc., Säuregrün D, Grünlösung etc. vorkommt, wird aus Aethylbenzyl-

anilin dargestellt. Zu diesem Zweck wird 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Aethylbenzanilin in Gegenwart eines Condensationsmittels, wie Chlorzink, Salzsäure, Schwefelsäure oder wasserfreier Oxalsäure, erwärmt, wobei Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan:

$$CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)(CH_2 . C_6H_5) \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)(CH_2 . C_6H_5) \end{cases}$$

gebildet wird. Letzteres wird mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und sodann das dabei entstehende Gemenge von Sulfosäuren oxydirt.

Darstellung. Nach den Angaben von O. Mühlhäuser[1]) kann man das Säuregrün in folgender Weise darstellen. Zunächst werden 21 kg Benzaldehyd mit 80 kg Benzyläthylanilin gemischt und sodann mit 34 kg scharf getrockneter und fein gesiebter, wasserfreier Oxalsäure versetzt. Das Gemenge wird einen Tag auf 60°, zwei Tage auf 80° und schliesslich einen vierten Tag auf 100° unter fortwährendem Umrühren erhitzt. Hierauf neutralisirt man mit Natronlauge, treibt das unveränderte Bittermandelöl mit Wasserdampf ab, wäscht die zurückbleibende Base aus und trocknet dieselbe. Die getrocknete Base wird sodann in 4 Thle. rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur, welche unter 45° liegt, eingetragen. Sodann erhitzt man das Gemenge so lange auf ca. 80 bis 85°, bis eine herausgenommene Probe die vollständige Ueberführung der Leukobase in die Sulfosäure anzeigt. Das Reactionsproduct wird zunächst in Wasser gelöst und nach Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure durch Kalk mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oxydirt. Das so erhaltene Säuregrün wird in das Kalk- und hierauf in das Natronsalz umgewandelt und entweder in trockener Form oder in Auflösung als „flüssiges Säuregrün" in den Handel gebracht.

Der feste Farbstoff bildet ein hellgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit grüner Farbe auflöst. Salzsäure färbt die wässerige Lösung gelbbraun, Natronlauge bewirkt Entfärbung und Abscheidung einer schmutzig violetten Trübung. Pikrinsäure bewirkt — zum Unterschiede von Malachitgrün — keine Fällung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser grün.

Wird das Säuregrün mit starker Salzsäure auf ca. 230° erhitzt, so entsteht unter Schwefelwasserstoffabscheidung eine in Wasser leicht lösliche Masse. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydirt das Säuregrün zu einer Sulfobenzoësäure. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Anilin und Diamidotriphenylmethan.

Das Säuregrün färbt Seide und Wolle in saurem Bade grün.

---

[1]) Dingl. 263, 249, 295.

$$\text{Patentblau V} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C\begin{array}{l}\diagup C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown C_6H_4{=}N(C_2H_5)_2\end{array} \\ HO\text{—}C_6H_2\text{—} \qquad\qquad\quad | \\ Ca_{1/2}O_3S \qquad SO_2 \text{———} O \end{array}$$

Dieser schöne Farbstoff [erfunden 1888 von Herrmann[1])] wird erhalten:

1. Durch Reduction des aus 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Diäthylanilin gebildeten Condensationsproductes, Ueberführung des erhaltenen m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethans mit salpetriger Säure in die Oxyverbindung, Sulfuration, Verwandlung in das Kalksalz (resp. Magnesiasalz) und Oxydation.
2. Durch Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit Diäthylanilin, Sulfuration des so gewonnenen m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethans, Ueberführung in das Kalksalz und Oxydation desselben.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 46384.

A. m-Oxytetraäthyldiamidotriphenylmethan. a) Aus m-Nitrobenzaldehyd. 50 kg Metaamidotetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 35 kg Salzsäure (von 33 Proc.) und 5000 Liter Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 0° abgekühlt und langsam unter guter Rührung eine kalte Lösung von 8.9 kg Nitrit (von 96.5 Proc.) zugegeben. Die entstandene Lösung von salzsaurem Metadiazotetraäthyldiamidotriphenylmethan wird langsam erwärmt, einige Zeit auf 60° erhalten, bis die Stickstoffentwickelung gelinde geworden ist, und dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung gekocht. Die saure Lösung versetzt man bis zur schwach alkalischen Reaction mit Natronlauge, wodurch die Metaoxyleukobase als krystallinisches Pulver gefällt wird; sie wird abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet. — b) Aus m-Oxybenzaldehyd. Die Darstellung der Tetraäthylverbindung kann beispielsweise in der Art ausgeführt werden, dass man 20 kg Diäthylanilin, 8 kg concentrirte Schwefelsäure und 9 kg Metaoxybenzaldehyd in einem mit Rührer versehenen, verbleiten Kessel dreimal 24 Stunden auf 130° erhitzt, die Schmelze darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf das überschussige Diäthylanilin abtreibt. Die zurückbleibende Oxyleukobase wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet.

B. Sulfurirung. 30 kg Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in 150 kg rauchender Schwefelsäure von 10 Proc. SO_3 gelöst und es wird diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis eine Probe von verdünntem Ammoniak klar gelöst wird. Die Reactionsmasse wird in Wasser eingegossen und die Lösung in bekannter Weise auf

---

[1]) D. R.-P. Nr. 46384 und Zusatz Nr. 50286; D. R.-P. Nr. 48523 und Zusätze Nr. 50293, 50440, 55621, 66791, 69199, 71156, 74014; vergl. P. Fritzsch, Ber. (1896) **29**, 2291; E. und H. Erdmann, Ann. (1897) **294**, 376 ff.; D. R.-P. Nr. 64736.

Kalksalz verarbeitet. Das Kalksalz bildet ein in Spiritus und in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

C. **Oxydation der Leukosulfosäuren.** Aus den Kalksalzen der im Vorstehenden erwähnten Leukosulfosäuren werden durch Oxydation mit Superoxyden unter Anwendung der berechneten Menge von Mineralsäuren die entsprechenden Farbstoffe hergestellt, z. B. 10 kg Kalksalz der Sulfosäure aus Metaoxytetraäthyldiamidotriphenylmethan werden in ca. 300 Liter Wasser gelöst, dann wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt und die blaue Farbstofflösung zur Trockne verdampft.

Das Patentblau bildet ein kupferrothes, in Wasser leicht mit blauer Farbe lösliches Pulver. Von Salzsäure wird seine Lösung erst grün, dann gelb gefärbt.

Es färbt Wolle grünlichblau, opalisirt gut, ist ziemlich alkali- und lichtbeständig und eignet sich gut zum Mischen mit anderen Farbstoffen für Modetöne, so dass es als Ersatz von Indigocarmin verwendet wird.

Wird in dem Verfahren des Patentblaus V das Diäthylanilin durch Monoäthyl-o-toluidin ersetzt, so entsteht der Farbstoff **Cyanol**[1] (**Weinberg** 1891), auch **Säureblau** 6 G genannt. Wendet man statt Diäthylanilin Aethylbenzylanilin an, so wird das **Patentblau A** erhalten.

Azogrün. Wird das m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan diazotirt, die Diazoverbindung mit Salicylsäure combinirt und der so erhaltene Azokörper oxydirt, so entsteht ein Farbstoff, welcher sowohl der Triphenylmethanreihe angehört, als auch Azofarbstoff ist. Derselbe hat die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]\, N = N . C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases} \\ [3]\, \underset{\displaystyle OH}{C} \begin{matrix} <C_6H_4 - N(CH_3)_2 \\ \;\;C_6H_4 - N(CH_3)_2 \end{matrix} \end{cases}$$

Er kommt als grüne, in Wasser oder Alkohol schwer lösliche Paste in den Handel und färbt mit Chromoxyd gebeizte Stoffe grün. Er ist nicht sehr seifenecht.

b) Fuchsingruppe.

Fuchsin. Der im Handel unter den Namen **Fuchsin**, **Rubin** oder **Anilinroth** vorkommende, früher auch **Rosein**, **Magenta**, **Solferino**, **Erythrobenzin**, **Harmalin**, **Anilein**, **Fuchsiacin**, **Rubianit** und **Azalein** genannte rothe Farbstoff

---

[1] D. R.-P. Nr. 73717.

ist das Gemenge der salzsauren oder essigsauren (seltener schwefelsauren oder salpetersauren) Salze zweier Basen, nämlich des Pararosanilins und des Rosanilins. Von diesen ist die erste Base ein Derivat des Triphenylmethans, die zweite ein Abkömmling des Diphenyl-m-tolylmethans.

Die freien Basen sind die Tri-p-amidoderivate des Triphenylcarbinols und Diphenyltolylcarbinols:

$$C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2,\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases} \qquad C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4\ [4]NH_2\\ [1]C_6H_4\ [4]NH_2\\ [1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\ [3]CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

(Para-rosanilin) (Rosanilin)

Die essigsauren oder salzsauren Salze dieser Basen, die eigentlichen Farbstoffe, entstehen bei dem Zusammentreten von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Säure unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Es kommt demnach dem salzsauren Para-rosanilin folgende Formel zu:

$$C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2Cl\end{cases}.$$

R. Nietzki giebt ihm die Constitution:

$$H_2N-C_6H_4-C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.NH_2\\ \diagdown C_6H_4{=}NH.HCl\end{matrix}.$$

Nach Rosenstiehl besitzt er die Constitutionsformel:

$$Cl-C\equiv(C_6H_4.NH_2)_3.$$

Geschichte. Die Entdeckung, dass der Farbstoff nicht einheitlich ist, sondern aus den Salzen zweier Basen besteht, gehört der neueren Zeit an. Fast alles, was im Folgenden über die Bildungsweisen und Eigenschaften des Farbstoffs gesagt ist, bezieht sich daher auf das Gemenge der beiden Rosanilinsalze.

Die Geschichte der Technik und der Erkenntniss der Constitution des Farbstoffs ist nicht ohne Interesse und soll daher etwas ausführlicher hier behandelt werden.

Im Jahre 1856 bemerkte Natanson[1]), dass durch die Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin (rohes) bei 200° ein rother Körper entsteht, welcher vielleicht Fuchsin war. Kurze Zeit darauf (1858) erhielt A. W. Hofmann[2]) aus dem damals schon käuflichen Anilin und Vierfachchlorkohlenstoff neben salzsaurem Carbotriphenyltriamin:

[1]) Ann. (1856) **98**, 297. — [2]) Jahresb. f. 1858, S. 351; J. pr. Ch. (1859) **77**, 190; (1862) **87**, 226; vergl. ibid. (1860) **81**, 442, 449; (1861) **82**, 461; Proc. of the Royal Soc. **9**, 284; **11**, 518; **12**, 2, 312, 389, 410, 578, 639, 645, 647; **13**, 6, 9, 341, 485.

$C_{19}H_{17}N_3 = C\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ = N . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$, eine rothe Substanz, von der er nachwies, dass sie das Salz einer Base ist. Am 1. December 1858 liessen sich Roquencourt und Dorot eine rothe Farbe zum Färben künstlicher Blumen patentiren, welche aus Anilin und Chromsäure oder, wie es in der Patentbeschreibung hiess, jedem in der Chemie gebräuchlichen Oxydationsmittel erzeugt werden kann. Aber erst im folgenden Jahre (1859) entdeckte der französische Chemiker Verguin in dem Zinnchlorid ein geeignetes Mittel, aus Anilin (toluidinhaltigem) im Grossen einen rothen Farbstoff darzustellen. Von da ab ist die Fabrikation und Einführung des Farbstoffs zu datiren.

Renard frères und Franc[1]) in Lyon liessen sich am 8. April 1859 die von Verguin entdeckte Methode patentiren. Sie nahmen nach und nach noch fünf Zusatzpatente, in denen zur Darstellung des von ihnen *Fuchsiacin*, *Fuchsin* oder *Anilinroth* genannten Farbstoffs Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate oder Sulfate von Zinn, Quecksilber, Eisen, Uran, Silber etc.; ferner Jodoform, Dreifachchlorkohlenstoff als geeignete Reagentien angegeben wurden. Eine Zeit lang wurde das Fuchsin durch Monnet und Dury[2]) in Lyon auch nach der von A. W. Hofmann entdeckten Methode, nämlich durch Erhitzen von Anilin mit Vierfachchlorkohlenstoff, im Grossen gewonnen.

R. A. Broomann[3]) in London liess sich am 27. October 1859 gleichfalls die Anwendung wasserfreier Metallchloride für England patentiren. Er nannte den Farbstoff *Fuchsiacin*. G. Schnitzler[4]) empfahl besonders das Quecksilberchlorid.

Ausserdem wurde bald eine Reihe von Oxydationsmitteln[5]) vorgeschlagen und patentirt. Von diesen ist das wichtigste die heute in der Technik nur noch selten angewendete Arsensäure, welche fast gleichzeitig von Medlock[6]) (Engl. Pat. 18. Jan. 1860), Nicholson (Engl. Pat. 26. Jan. 1860) und Girard und de Laire (Franz. Pat. 26. Jan. 1860) eingeführt wurde. Die Arsensäure wird bei der Reaction in arsenige Säure verwandelt, welche sich mit der Farbbase zu einem Salz vereinigt (Arsensäureverfahren).

Geringere Bedeutung besassen eine Zeit lang das salpetersaure

---

[1]) Dingl. (1859) **154**, 236, 397, (1861) **159**, 223; J. pr. Ch. (1860) **81**, 442. — [2]) Dingl. (1861) **159**, 392. — [3]) Ibid. (1860) **155**, 61. — [4]) Chem. Centralbl. 1861, S. 636. — [5]) Vergl. Bechamp, J. pr. Ch. (1860) **81**, 448; eine ausführliche Zusammenstellung von älteren Patenten auf Anilinfarbstoffe findet sich im Monit. scientif. 1878, S. 1315. — [6]) Dingl. (1860) **158**, 146.

Quecksilberoxydul [Durand, Schlumberger[1]] und das salpetersaure Quecksilberoxyd [Gerber-Keller[2]], von denen das erstere einen schöneren Farbstoff, das letztere eine reichlichere Ausbeute liefert. Bei diesen Reactionen schied sich metallisches Quecksilber ab, welches wieder in Nitrat verwandelt und so von Neuem benutzt werden konnte. Diese Methode (Quecksilberverfahren) wurde durch die Anschaffungskosten des Quecksilbers vertheuert; der Farbstoff kam entweder direct als salpetersaures Rosanilin unter dem Namen *Azaleïn* in den Handel oder wurde mittelst Kochsalz in das Chlorhydrat, *Rubin* genannt, übergeführt.

Von den übrigen vorgeschlagenen und patentirten Methoden der Fuchsinbereitung mit Hülfe von Oxydationsmitteln, von welchen jedoch keine mehr im Gebrauch ist und vielleicht auch keine im Gebrauch war, seien noch folgende erwähnt. Hughes[3]) (Engl. Pat. 24. Januar 1860) und Depouilly und Lauth[4]) (Franz. Pat. 27. Juni 1860) stellten den Farbstoff (*Anileïn*) durch Erhitzen von Anilin mit salpetersaurem Anilin auf 150 bis 200° dar. J. Dale und H. Caro[5]) erhielten ihn aus Anilinöl, salpetersaurem Blei und Phosphorsäureanhydrid oder durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Bleinitrat. R. Smith[6]) bediente sich der Antimonsäure oder verschiedener Metalloxyde. Nach Delvaux[7]) entsteht der Farbstoff schon beim Erhitzen von Anilin mit Anilinsalzen und Sand.

Schon in den ersten Anfängen der Fuchsinindustrie wurden Methoden zur Darstellung des Farbstoffs mittelst Nitrobenzol resp. Nitrotoluol als Oxydationsmittel und eines Metallchlorids als Sauerstoffüberträger angegeben. Nach den Beobachtungen von Lauth[8]) entsteht Anilinroth beim Erhitzen einer Mischung von Anilin und Nitrobenzol mit Zinnchlorür. Laurent und Castelhaz[9]) empfahlen sogar, rohes Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure in den Farbstoff (*Erythrobenzin*) überzuführen. Um die Ausbildung dieser Methode hat sich später besonders Coupier[10]) in Creil verdient gemacht. Letzterer stellte zuerst, indem er von durch Rectification sorgfältig gereinigtem Benzol und Toluol ausging, die Rohmaterialien der Fuchsinbereitung, Anilin und Toluidin, resp.

---

[1]) Dingl. (1860) **157**. 292; Chem. Centralbl. f. 1860, S. 799. — [2]) Franz. Pat. v. 29. October 1859; Chem. Centralbl. f. 1860, S. 896; vergl. auch Schneider, Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 67. — [3]) Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 155. — [4]) Dingl. (1861) **159**, 451. — [5]) Ibid. (1861) **159**. 453; Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 156. — [6]) Ibid. (1864) **171**. 366. — [7]) Ibid. (1863) **168**, 142; J. pr. Ch. (1863) **88**, 496. — [8]) Dingl. (1861) **162**. 57; (1862) **164**, 465. — [9]) Franz. Pat. vom 10. Dec. 1861; Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 567. — [10]) Ibid. f. 1869, S. 568 u. 569; Ber. (1873) **6**. 25, 423, 1072; vergl. Greiff, Wagner's Jahresb. f. 1869, S. 569.

Nitrobenzol und Nitrotoluol, rein dar und liess dieselben in Gegenwart von Salzsäure und Eisen auf einander einwirken. An Stelle von Eisenchlorid schlugen später Schmidt und Baldensperger[1]) Vanadinverbindungen vor. Nach dem jetzt erloschenen deutschen Patent Nr. 7991 von Herran und Chaudé[2]) entsteht Fuchsin bei der Einwirkung von Metalldoppelchloriden auf ein Gemenge von Toluidin und Nitrobenzol oder Nitrotoluol.

Durch die Coupier'sche Methode angeregt, hat später Ph. Greiff in seinen Patenten Nr. 15120 und Nr. 19304 die Anwendung von Nitrobenzylchlorid und mehrfach in der Seitenkette chlorirten oder bromirten Nitrotoluolen an Stelle von Nitrotoluol empfohlen. Letzteres kann nach ihm ferner durch Essigsäurenitrobenzyläther oder Nitrobenzylalkohol oder die dem Nitrobenzylchlorid entsprechenden analogen Verbindungen ersetzt werden. Dieses Verfahren wurde dann von Baum weiter ausgebildet und in seinem Patente Nr. 41929 ausgeführt.

Die Methode von Coupier, welche heute allgemein als Nitrobenzolverfahren bezeichnet wird, hat sich ziemlich schnell im Grossen eingebürgert, besonders auch aus dem Grunde, weil das nach ihr dargestellte Fuchsin giftfrei ist.

Ehe wir in der Geschichte des Fuchsins fortfahren, ist es zunächst angezeigt, einen Abriss über die Entwickelung der Ansichten über die Constitution des Farbstoffs zu geben.

Die erste genaue und erfolgreiche wissenschaftliche Untersuchung des Farbstoffs wurde 1862 von A. W. Hofmann[3]) ausgeführt. Derselbe wies nach, dass alle Arten des Anilinroths, welche nach den verschiedenen, damals bekannten Methoden dargestellt worden waren, Salze einer Base sind, welche er als Rosanilin bezeichnete. Die Base ist farblos und verbindet sich mit 1 bis 3 Aeq. Säure zu roth gefärbten Salzen, in denen sie die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3$ besitzt. Die freie Base enthält nach Hofmann's Ansicht noch 1 Mol. Wasser, welches durch Trocknen nicht entweicht; sie hat demgemäss die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$. Durch Reductionsmittel wird sie in das ein farbloses Salz bildende, dreisäurige Leukanilin: $C_{20}H_{21}N_3$, umgewandelt, welches durch Oxydation wieder in Rosanilin übergeht.

---

[1]) Dingl. (1879) 233, 339. — [2]) Ind. (1879) 2, 429; Ber. (1880) 13, 211. — [3]) J. pr. Ch. (1862) 87, 226; die älteren Untersuchungen von Guignet [Zeitschr. f. Ch. 1860, S. 194; Dingl. (1860) 156, 149], Béchamp [J. pr. Ch. (1860) 81, 442], Persoz, de Luynes und Salvétat, E. Willm, Th. Schneider, E. Kopp, Lauth und Bolley gaben unrichtige Resultate und mögen hier übergangen sein.

Weitere Untersuchungen von A. W. Hofmann[1]) über die Aethyl-, Phenyl- und Tolylderivate des Rosanilins ergaben, dass in dem Anilinroth drei Atome Wasserstoff existiren, welche sich durch Alkoholradicale vertreten lassen. Die Base liess sich demgemäss von 3 Mol. Ammoniak ableiten und erschien als ein Triamin, in welchem der Atomcomplex $C_{20}H_{16}$ mit dem Werthe von sechs Wasserstoffatomen fungirt. Es wurde angenommen, dass dieser Atomcomplex die zweiwerthigen Radicale Phenylen: C_6H_4, und Toluylen: C_7H_6, enthalte. Für das Anilinroth, Anilinviolett (Triäthylrosanilin) und Anilinblau (Triphenylrosanilin) ergaben sich demnach folgende Formeln:

Anilinroth	Anilinviolett	Anilinblau
$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\| N_3$	$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\| N_3$	$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ (C_6H_5)_3 \end{matrix}\right\| N_3.$
(Rosanilin)	(Triäthylrosanilin)	(Triphenylrosanilin)

Auf Grund jener Untersuchungen veranschaulichte A. Kekulé[2]) die Bindungsverhältnisse der Atome in dem Rosanilinmolecül und in dem durch Reduction gebildeten Leukanilin in folgender Art:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} NH\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \\ \end{matrix}\right. \\ \qquad\qquad\quad NH \\ NH\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix} NH\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right. \\ NH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \end{matrix}\right.$$

(Rosanilin) (Leukanilin)

Für die beiden oben genannten Farbstoffe, Anilinviolett und Anilinblau, ergaben sich folgende Formeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} N(C_2H_5)\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \\ \end{matrix}\right. \\ \qquad\qquad\qquad N(C_2H_5) \\ N(C_2H_5)\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix} N(C_6H_5)\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ \\ \end{matrix}\right. \\ \qquad\qquad\qquad N(C_6H_5). \\ N(C_6H_5)\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

(Anilinviolett) (Anilinblau)

Kekulé fügte seinen Auseinandersetzungen folgende bemerkenswerthe Sätze bei. „Vielleicht ist diese Ansicht insofern etwas zu modificiren, dass man annimmt, die beiden Methylradicale der von den zwei Toluidinmolecülen herrührenden Reste spielen für

[1]) Jahresb. f. 1863, S. 417; 1864, S. 819 (Patent); Ann. (1864) **132**, 160, 297; vergl. auch E. Kopp, J. pr. Ch. (1861) **82**, 461. — [2]) Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 672; Chemie der Benzolderivate (1867) **1**, 180.

den Zusammenhang des complicirten Moleculs eine wesentliche Rolle. Sie sind vielleicht unter sich durch das dritte Stickstoffatom gebunden: oder sie vermitteln den Zusammenhang mit dem dritten Benzolrest."

Die Anschauung von Kekulé über die Constitution des Anilinroths wurde später in unbedeutender Weise von Baumhauer[1]) modificirt.

A. W. Hofmann[2]) fand ferner die interessante Thatsache, dass aus reinem Anilin durch Oxydationsmittel kein Anilinroth hervorgebracht werden kann, sondern dass nur blaue oder violette Farbstoffe entstehen. Ebenso wenig werden aus reinem, festem (p-) Toluidin rothe Farbstoffe gebildet. Zur Bildung von Anilinroth und dessen Homologen muss immer ein Gemenge von Anilin und Toluidin oder Xylidin etc. vorhanden sein. Aus Anilin und Benzylanilin[3]) entsteht beim Erhitzen mit Arsensäure kein Farbstoff.

Die Bildung des Anilinroths liess sich demgemäss durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5.NH_2 + 2\,C_6H_4(CH_3)NH_2 + 3\,O = C_{20}H_{19}N_3 + 3\,H_2O.$$

Aus reinem Anilin entsteht bei der Oxydation das Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, welches auch bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol erhalten wird. Spätere Versuche[4]), welche in der Erwartung unternommen wurden, aus Amidoazotoluol und Anilinsalz Rosanilin zu erhalten, ergaben kein Anilinroth, sondern der Indulinreihe angehörende Farbstoffe.

Rosenstiehl[5]) zeigte dann, dass das in dem rohen flüssigen Toluidin vorkommende Pseudotoluidin (o-Toluidin) ebenfalls bei der Oxydation kein Fuchsin liefert. Hingegen wird aus einem Gemenge von Anilin, Pseudotoluidin und festem Toluidin eine reichliche Ausbeute an Farbstoff erhalten.

Er nahm anfangs auch an, dass eine dritte Art von Fuchsin aus Anilin und Pseudotoluidin erhalten wird. Seine späteren Versuche, sowie die von E. Fischer, O. Fischer und Caro[6]) haben jedoch gezeigt, dass aus Anilin und o-Toluidin kein Fuchsin erhalten werden kann.

Das im rohen Toluidin enthaltene m-Toluidin liefert nach Monnet, Reverdin und Nölting[7]) ebenfalls weder mit Anilin noch mit dessen Homologen Anilinroth, sondern braune oder schmutziggelbe oder violette Farbstoffe.

---

[1]) Ber. (1871) 4, 547. — [2]) Ann. Ch. (1864) 132, 296; Chem. Centr. 1864, S. [illegible]. — [3]) Ber. (1869) 2, 378. — [4]) A. W. Hofmann u. A. Geyger, Ibid. (1872) 5, 476; v. Dechend u. H. Wichelhaus, Ibid. (1875) 8, 1615; R. Nietzki, Ibid. (1877) 10, 668. — [5]) Jahresb. f. 1866, S. 901; f. 1868, S. 744; f. 1869, S. [illegible]; Ber. (1876) 9, 441; (1879) 12, 881. — [6]) Ibid. (1880) 13, 2204. — [7]) Ibid. (1879) 12, [illegible].

Hingegen kann nach Caro (s. u.) auch aus reinem Anilin Anilinroth entstehen, wenn Substanzen aus der Fettkörperreihe bei der Reaction zugegen sind.

Inzwischen waren Thatsachen bekannt geworden, welche es wahrscheinlich machten, dass in dem Rosanilin nicht Imid-, sondern Amidgruppen angenommen werden müssten.

Schon A. W. Hofmann[1]) hatte aus Rosanilin mit salpetriger Säure eine neue Base erhalten, deren Platinsalz explosiv war. Caro und Wanklyn[2]) charakterisirten diese Base als Diazoverbindung und gaben ihr die Formel: $C_{20}H_{10}N_6$; hieraus erhielten sie beim Kochen mit Wasser eine Rosolsäure: $C_{20}H_{16}O_3$, welche mit der von Kolbe und Schmitt aus Phenol und Oxalsäure dargestellten Substanz identisch schien.

Durch die Bildung einer Diazoverbindung aus Rosanilin war die Annahme von Amidogruppen in demselben sehr nahe gerückt. Dass diese Amidogruppen mit Hülfe der Griess'schen Reaction in die Hydroxylgruppen der Rosolsäure überführbar sind, wurde jedoch damals nicht klar erkannt, weil über die Constitution der Rosolsäure selbst noch vollkommenes Dunkel herrschte. Es war aber der Zusammenhang wenigstens zwischen Rosanilin und Rosolsäure erkannt, welcher später durch die Versuche von Dale und Schorlemmer, welche Rosolsäure durch Erhitzen mit Ammoniak in Rosanilin verwandeln konnten, bestätigt werden sollte. Diese Erkenntniss führte denn auch von der einen Seite (Caro und Gräbe) zu der richtigen Constitutionsformel des Rosanilins.

Caro[3]) zeigte auch schon damals die Analogie, welche zwischen der Bildung der Rosolsäure und der des Rosanilins besteht, nämlich dass die erstere nicht aus Phenol allein erhalten werden kann, sondern dass gleichzeitig Phenol und Kresol vorhanden sein müssen. Bei der Bildung beider müssen gleichzeitig ein Fettkörper, resp. ein Methylrest, und eine Phenylverbindung zugegen sein. Die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure wurden von Caro und Wanklyn durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_2\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \\ H \end{cases} \qquad C_2\begin{cases} O . C_6H_5 \\ O . C_6H_5 \\ O . C_6H_5 \\ H \end{cases}.$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

Diesen Beziehungen gab C. Liebermann[4]) später in folgenden Formeln Ausdruck, welche gleichzeitig die damals bekannten

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 12, 13, vergl. auch H. Müller. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 2. — [2]) Proc. Roy. Soc. 15, 210; Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 511; J. pr. Ch. (1867) 100, 49; vergl. auch Vogel, Dingl. (1865) 177, 320. — [3]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 563. — [4]) Ber. (1872) 5, 146.

Spaltungen des Rosanilins durch Wasser, Jodwasserstoffsäure und Salzsäure erklären sollten:

$$C_6H_4\begin{cases}NH-C_6H_4\\CH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}NH-C_6H_4\\CH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}O——C_6H_4\\CH_2\end{cases}$$
$$\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad NH_2 \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad .$$
$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH-NH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2\\NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2\\O——O\end{cases}$$

(Rosanilin) (Leukanilin) (Rosolsäure)

Als etwas Beachtenswerthes ist bei diesen Formeln hervorzuheben, dass keine Methylgruppen mehr in denselben vorhanden sind, was auch Kekulé (s. o.) als möglich hingestellt hatte. Aehnliche Betrachtungen stellte später Zincke[1]) gelegentlich seiner bekannten Kohlenwasserstoffsynthesen aus Benzylchlorid, Benzol etc. und Zinkstaub an.

„Das Dibenzylbenzol", sagte er, „enthält die Reste von 2 Mol. Toluol und 1 Mol. Benzol; bei normal verlaufender Reaction wird es eine Trinitro- und eine Triamidoverbindung liefern. Letztere hat aber die Zusammensetzung wie das Leukanilin, und da wirft sich fast von selbst die Frage auf, ob nicht nahe Beziehungen zwischen jenem Kohlenwasserstoff und dieser Base existiren, ob nicht bei der Bildung des Rosanilins ähnliche Kohlenwasserstoffcondensationen stattfinden wie bei den Reactionen, welche der Bildung meiner Kohlenwasserstoffe zu Grunde liegen." Jedoch gelang es Zincke[2]) später nicht, aus Dibenzylbenzol Rosanilin darzustellen.

Grosse Aehnlichkeit mit den Formeln Liebermann's besitzen die von Caro und Gräbe[3]) gelegentlich einer neuen Untersuchung der Rosolsäure aufgestellten:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2—\\NH\end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2—\\O\end{cases}$$
$$\quad | \qquad C_6H_3 . NH_2 \qquad\qquad | \qquad C_6H_3 . OH.$$
$$C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2—\end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}O\\CH_2—\end{cases}$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

In diesen ist besonders bemerkenswerth, dass in dem Rosanilin eine Amidogruppe, in der Rosolsäure eine Hydroxylgruppe angenommen wird. Zur Erklärung der damaligen Beobachtungen über jene Substanzen waren diese Formeln sehr geeignet. Sie gaben einen Ausdruck von der basischen Natur des Rosanilins und der sauren der Rosolsäure und reichten zur Erklärung der Bildung von Reductionsproducten (Leukanilin und Leukorosolsäure) aus:

---

[1]) Ber. (1873) 6, 122. — [2]) Ibid. (1876) 9, 33. — [3]) Ann. (1875) 179, 184.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-\\NH_2\end{cases}\;C_6H_3.NH_2\;\begin{cases}NH_2\\CH_2-\end{cases}C_6H_4 \qquad C_7H_4\begin{cases}CH_2-\\OH\end{cases}\;C_6H_3.OH.\;\begin{cases}OH\\CH_2-\end{cases}C_6H_4$$

(Leukanilin) (Leukorosolsäure)

Diese Reductionsproducte waren demnach als Triamido- und Trioxydibenzylbenzol (s. Zincke) aufzufassen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass schon im Jahre 1869 K. Zulkowsky[1]) das Vorhandensein von drei Amidogruppen in dem Rosanilin annahm. Er führte die Base auf einen Kohlenwasserstoff:

$$C_{20}H_{16} = C_6H_4\begin{cases}C_6H_3.CH_3\\|\\C_6H_3.CH_3\end{cases}$$

(Dimethyldiphenylenbenzol) zurück und betrachtete sie als dessen Triamidoderivat. In analoger Weise sah er die Rosolsäure als das entsprechende Trioxyderivat an:

$$C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\|\\C_6H_2\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases} \qquad C_6H_3(OH)\begin{cases}C_6H_2\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}\\|\\C_6H_2\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

Bei der Reduction entstehen Abkömmlinge des Dimethyldiphenylbenzols:

$$C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases} \qquad C_6H_3(OH)\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}\\C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_8\end{cases}\end{cases}.$$

(Leukanilin) (Leukorosolsäure)

Später gab Zulkowsky[2]) dem Rosanilin und der Rosolsäure folgende Formeln:

$$C_6H_3(NH_2)\begin{cases}C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH\end{cases}\\|\qquad\;\;|\\C_6H_2\begin{cases}NH\\CH_3\end{cases}\end{cases} \qquad C_6H_3(OH)\begin{cases}C_6H_2\begin{cases}CH_3\\O\end{cases}\\|\qquad\;\;|\\C_6H_2\begin{cases}O\\CH_3\end{cases}\end{cases}.$$

(Rosanilin) (Rosolsäure)

Dieselben sind den von Gräbe und Caro aufgestellten Formeln sehr ähnlich.

Es gelang jedoch Gräbe und Caro[3]) nicht, den Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_{16}$, als deren Derivate ihren obigen Formeln gemäss Rosanilin und Rosolsäure aufzufassen seien, darzustellen. Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Zinkstaub entstand wesentlich Benzol.

Spätere Untersuchungen von Dale und Schorlemmer[4]),

---

[1]) Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften zu Wien 59; Ber. (1876) 9, 1073. — [2]) Ber. (1877) 10, 1202. — [3]) Ann. (1875) 179, 190. — [4]) Ber. (1878) 11, 708.

Zulkowsky[1]), E. und O. Fischer (s. u.), Caro und Gräbe[2]) zeigten nun, dass ausser dem Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3$, und der daraus gebildeten Rosolsäure: $C_{20}H_{16}O_3$, noch zwei entsprechende Homologe, $C_{19}H_{17}N_3$ (Para-rosanilin) und $C_{19}H_{14}O_3$ (Aurin oder Pararosolsäure) existiren. Nachdem nun ausserdem erkannt worden war, dass bei dem Erhitzen von Aurin mit Wasser auf eine hohe Temperatur Dioxybenzophenon[3]): $C_6H_4(OH)-CO-C_6H_4(OH)$ gebildet wird, stellten Caro und Gräbe für das Para-rosanilin und das Aurin folgende Formeln auf:

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH \end{array}\right. \qquad\qquad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH . \\ C_6H_4 . O \end{array}\right.$$

(Para-rosanilin) (Aurin)

Für das homologe Rosanilin und die Rosolsäure ergaben sich daraus folgende Formeln:

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ NH \end{array}\right. \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array}\right. \\ C_6H_4 . NH \\ C_6H_4 . NH \end{array}\right.$$

(Rosanilin)

und

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ O \end{array}\right. \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ OH \end{array}\right. \\ C_6H_4 . OH . \\ C_6H_4 . O \end{array}\right.$$

(Rosolsäure)

Gleichzeitig mit Caro und Gräbe gelangten Emil und Otto Fischer[4]) auf einem anderen Wege zu den hier dem Para-rosanilin, der Para-rosolsäure und deren Homologen gegebenen Formeln. Sie haben in entscheidender Weise gezeigt, dass die ersteren beiden Substanzen Derivate des Kohlenwasserstoffs Triphenylmethan: $CH\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 , \\ C_6H_5 \end{array}\right.$ das Rosanilin und die Rosolsäure Abkömmlinge des homologen Kohlenwasserstoffs Diphenyltolylmethan: $CH\left\{\begin{array}{l} C_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\right.$, sind. Es geht dieses aus folgenden Beobachtungen hervor. Wird das aus Para-

---

[1]) Ann. (1878) 194 109. — [2]) Ber. (1878) 11, 1117. — [3]) Vergl. Liebermann, Ber. (1872) 5, 144; (1873) 6, 951; (1878) 11, 1434. — [4]) Ann. (1878) 194, 242; Ber. (1878) 11, 1079; vergl. ibid. (1876) 9, 891; (1878) 11, 70, 195, 473, 612, 1598.

rosanilin darstellbare Para-leukanilin mit salpetriger Säure und dann mit Alkohol behandelt, so entsteht etwas Triphenylmethan. Umgekehrt kann man aus Triphenylmethan Para-leukanilin erhalten, wenn man es in das Trinitroderivat: $C_{19}H_{13}(NO_2)_3$, überführt und letzteres mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Das Paraleukanilin ist demnach Triamidotriphenylmethan: $CH(C_6H_4.NH_2)_3$. Beim Erhitzen mit syrupdicker Arsensäurelösung auf 130 bis 140° geht es in das Para-rosanilin über. Das letztere kann auch in folgender Weise aus Triphenylmethan erhalten werden. Das Trinitrotriphenylmethan wird bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in Trinitrotriphenylcarbinol: $C_{19}H_{12}(NO_2)_3.OH$, verwandelt, welches bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in essigsaures Para-rosanilin übergeht. Das letzere ist demnach Triamidotriphenylcarbinol: $C_{19}H_{12}(NH_2)_3OH$. Berücksichtigt man nun ferner, dass das Para-rosanilin durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin entsteht, so ergiebt sich daraus, dass die drei Amidogruppen desselben drei Wasserstoffatome in den drei verschiedenen Benzolresten des Triphenylmethans ersetzen müssen. Es ergeben sich demgemäss für das Para-leukanilin und für das Pararosanilin folgende Formeln:

$$CH\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} \qquad C(OH)\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2.\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

(Para-leukanilin) (Para-rosanilin)

In Gegenwart von Säuren ist das Triamidotriphenylcarbinol nicht beständig, sondern geht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in sein inneres Anhydrid über, welches mit Säuren sich zu Salzen, den eigentlichen Farbstoffen, vereinigt. In diesen Salzen ist vielleicht ein Stickstoffatom als fünfwerthig anzunehmen:

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.HCl\end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2Cl\end{cases}$$

(salzsaures Para-rosanilin)

In ganz analoger Weise zeigten dann E. und O. Fischer, dass Leukanilin und Rosanilin nichts Anderes sind, als Triamidodiphenyltolylmethan und Triamidodiphenyltolylcarbinol:

$$CH\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} \qquad C(OH)\begin{cases}C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}\\C_6H_4.NH_2.\\C_6H_4.NH_2\end{cases}$$

(Leukanilin) (Rosanilin)

Das letztere geht ebenfalls wie das Para-rosanilin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser mit Säuren Verbindungen ein, welche dann als Farbstoffe (Fuchsin) Verwendung finden.

Wie weit diese Beobachtungen dazu beigetragen haben, auch die Constitution des Anilinvioletts, Anilinblaus und der übrigen sogenannten Anilinfarben und der Rosolsäuren aufzuklären, wird bei den einzelnen Verbindungen näher auseinandergesetzt.

E. und O. Fischer[1]) haben dann ferner die Constitution des p-Rosanilins und Rosanilins in folgender Weise vollständig aufgeklärt. Da in dem Dioxybenzophenon, welches beim Erhitzen von p-Rosanilin oder Aurin mit Wasser erhalten wird, die beiden Hydroxylgruppen die Parastellung gegen die Ketongruppe einnehmen, so haben auch zwei Amidogruppen in dem p-Rosanilin die Parastellung. Dass dieses auch für die dritte Amidogruppe der Fall ist, folgt aus den Beziehungen des Rosanilins zu dem aus Bittermandelöl und Anilin gebildeten Diamidotriphenylmethan. Dasselbe enthält die Amidogruppen in der Parastellung, weil es mit salpetriger Säure in ein Dioxytriphenylmethan verwandelt wird, aus welchem durch Schmelzen mit Kali ebenfalls Di-para-oxybenzophenon[2]) entsteht. Da nun das aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin erhaltene p-Nitrodiamidotriphenylmethan bei der Reduction in p-Leukanilin verwandelt wird, so folgt auch die Parastellung der dritten Amidogruppe im p-Leukanilin. Letzteres besitzt demnach die Constitution:

$$CH\left\{\begin{array}{l}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2.\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{array}\right.$$

Mit der grössten Wahrscheinlichkeit folgt hieraus für das Leukanilin folgende Constitutuionsformel:

$$CH\left\{\begin{array}{l}[1]C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[3]CH_3\\ [4]NH_2\end{array}\right.\\ [1]C_6H_4\quad[4]NH_2.\\ [1]C_6H_4\quad[4]NH_2\end{array}\right.$$

Daraus ergeben sich die Formeln des p-Rosanilins und Rosanilins.

Auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen wurden zahlreiche Patente[3]) auf Verfahren zur Darstellung von Rosanilinfarbstoffen, namentlich von p-Rosanilin, genommen.

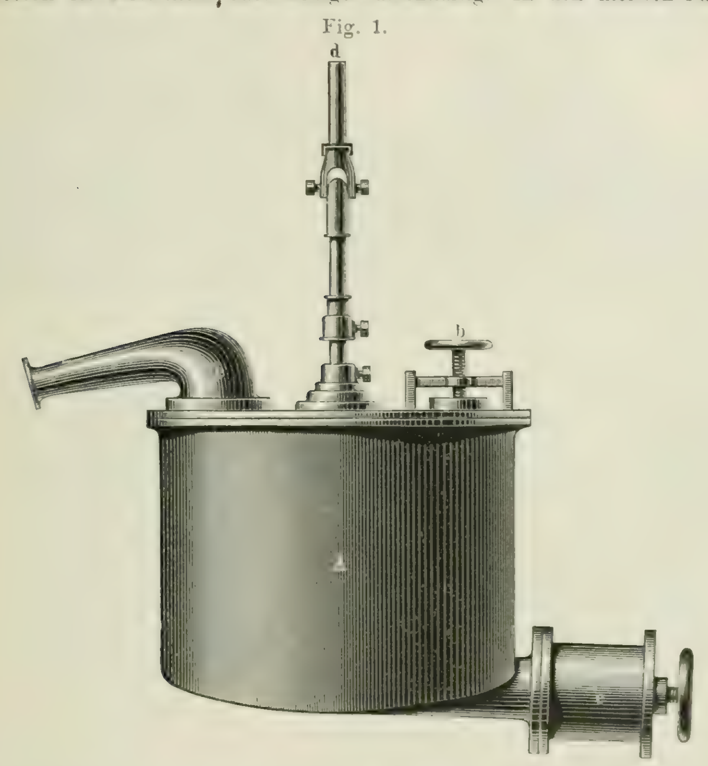
---

[1]) Ber. (1880) **13**, 2204. — [2]) O. Döbner, ibid. (1879) **12**, 1466. — [3]) D. R.-P. Nr. 7991, 11412, 12096, 13120, 16105, 16750, 19304, 19484, 30357, 40340, 41929.

Darstellung des Fuchsins.

Das Fuchsin wird heute nach drei Verfahren fabrikmässig dargestellt, nach dem Arsensäureverfahren, nach dem Formaldehydverfahren und dem Nitrobenzolverfahren. Letzteres ist immer mehr und mehr — wenigstens in Deutschland — in Aufnahme gekommen, weil nach ihm ein giftfreies Fuchsin erhalten und die Aufarbeitung der arsenhaltigen Laugen und Rückstände vermieden wird. Der nach dem Arsensäureverfahren hergestellte Farbstoff ist stets mehr oder weniger arsenhaltig. In den meisten Fällen

Fig. 1.



Schmelzkessel für Fuchsin.

A Schmelzkessel. — *b* Mannloch. — *c* Ableitungsrohr für die Anilindämpfe (und eventuell Nitrobenzoldämpfe) (*échappés*). — *d* Rührer. — *e* Oeffnung zum Entleeren des Kessels.

würde ein geringer Arsengehalt nicht nachtheilig sein, zu gewissen Zwecken, z. B. zum Färben von Genussmitteln, darf jedoch ein arsenhaltiger Farbstoff nicht zugelassen werden. Schwierigkeiten machte früher auch die Beseitigung der arsenhaltigen Rückstände. Das eine Zeit lang ausgeübte Quecksilberverfahren wird heute nicht mehr angewendet.

Nach beiden Methoden wird zunächst das Anilin mit den erforderlichen Zusätzen in einem geschlossenen gusseisernen Kessel (Schmelzkessel, Fig. 1) unter Umrühren erhitzt und eine Rohschmelze dargestellt.

Das Erhitzen der Kessel geschieht mit heisser Luft oder directem Feuer (otters mit Gasbrennern), bei kleinerem Betriebe auch im Oel- oder Paraffinbade. Die erhaltene Rohschmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert und mit Wasser ausgezogen. Die filtrirte Lösung liefert den Farbstoff in Krystallen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Ausbeute an krystallisirtem Fuchsin beträgt 30 bis 40 Proc. des Anilinöls. Der Rest des letzteren wird theils bei der Fabrikation des Farbstoffs als Destillat (*échappés*) gewonnen oder in andere Farbstoffe und harzige Substanzen umgewandelt. Zur Verarbeitung dieser Nebenproducte, wie der arsenhaltigen Laugen, welche bei dem Arsensäureverfahren erhalten werden, sind eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, welche unten näher beschrieben sind.

1. Das Arsensäureverfahren[1]).

a) Die Materialien. Das zur Anwendung kommende *Rothöl* besteht aus 33.3 Proc. Anilin, 24 Proc. p-Toluidin und 42.7 Proc. o-Toluidin. Es wird durch Mischen von 1 Thl. Anilin und 2 Thln. gewöhnlichem Toluidin (36 Proc. p-Toluidin und 64 Proc. o-Toluidin enthaltend) hergestellt, besitzt das spec. Gew. 1,008 bei 15° und destillirt zwischen 190 bis 198°. Der Theorie nach sollte man annehmen, dass zur Herstellung von Fuchsin ein Gemenge von 1 Mol. Anilin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin zur Anwendung kommen müsste. Ein solches Gemisch würde 30 Proc. Anilin, 35 Proc. o-Toluidin und 35 Proc. p-Toluidin enthalten; jedoch liefert ein solches Oel nicht die höchste Ausbeute an Fuchsin, sondern es muss zu diesem Zweck ein Ueberschuss von o-Toluidin angewendet werden.

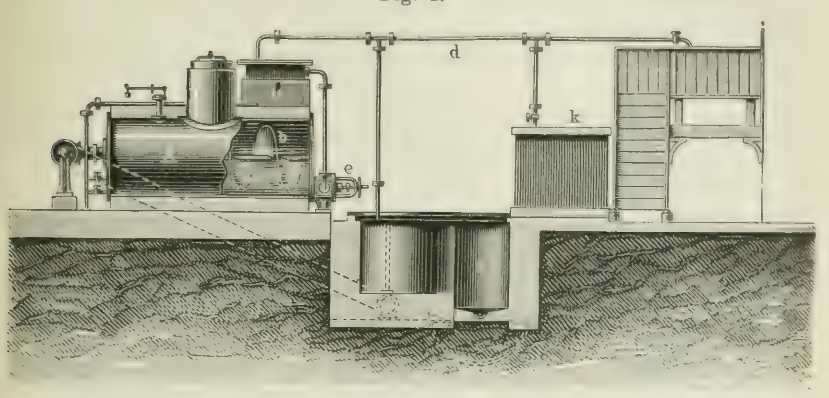
Die zur Oxydation nöthige *Arsensäure* enthält 60 bis 75 Proc. As_2O_5 und bildet einen Syrup vom spec. Gew. 1.85 bis 2.3. Sie muss frei von Salpetersäure sein und darf nur geringe Mengen (bis 1 Proc.) arsenige Säure enthalten. Letztere wird nach dem Neutralisiren durch Natriumdicarbonat mit $^1/_{10}$ Jodlösung bestimmt. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak keinen beträchtlichen Niederschlag von Kalk geben.

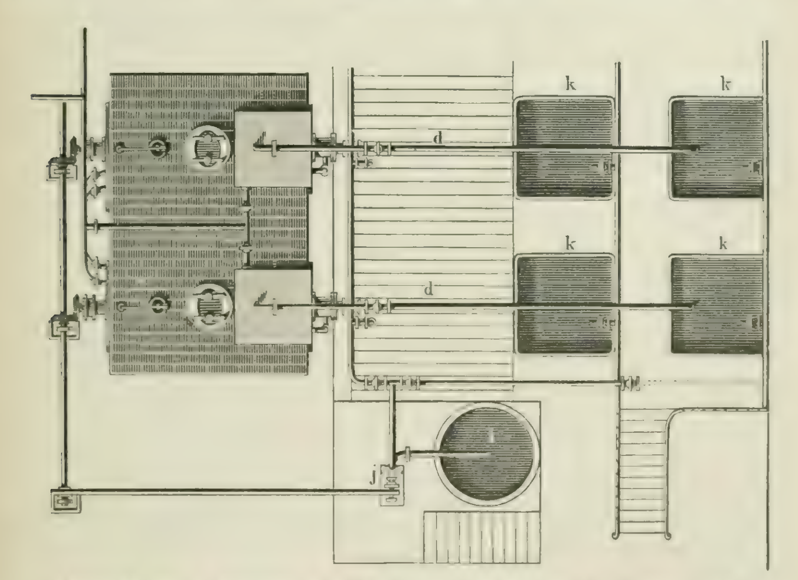
b) Die Schmelze. 1000 kg Rothöl und 1500 bis 1700 kg Arsensäure werden in den Schmelzkessel gebracht und unter fortwährendem Umrühren acht bis zehn Stunden bis auf 190° erhitzt. Im Anfange kann man ziemlich stark heizen, da es einige Zeit dauert, bis die ganze Masse warm ist; sobald aber die Temperatur des Inhaltes gegen 180° kommt, muss die Stärke des Feuers sehr gut regulirt werden, damit nicht zu viel unverändertes Anilinöl abdestillirt und die Schmelze nicht anbrennt. Die entweichenden Dämpfe von Wasser, Anilin, o-Toluidin und wenig p-Toluidin werden durch eine Kühlschlange condensirt. Aus der Menge der abdestillirten Basen kann der Verlauf der Schmelze schon annähernd beurtheilt werden; ausserdem wird dieselbe durch Entnahme von Proben controlirt. Sobald etwa die Hälfte des Rothöls abdestillirt ist und eine herausgenommene Probe rasch zu einer harten, spröden, bronzefarbigen Masse erstarrt, wird das Feuer entfernt, und

[1]) Vergl. besonders O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) 266, 455, 503 und 547; ferner A. W. Hofmann, G. de Laire und Ch. Girard, Exposition universelle de 1867 à Paris, Rapports du jury international (Paris, Paul Dupont, 1867), Ch. Lauth, in dict. de chimie von Wurtz; Girard et de Laire, Traité des dérivés de la houille, pag. 5[illegible]. A. Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes 1876, p. 52. P. Schoop, Dingl. (1885) 258, [illegible].

der Process unter fortwährendem Rühren zu Ende geführt. Man lüftet sodann die an der Ausflussöffnung des Kessels befestigte Platte und lässt die Schmelze in eiserne oder angefeuchtete Holzgefässe ausströmen, wo sie zu einer grünglänzenden, spröden Masse erstarrt. Die letzten Reste der Schmelze werden mit langen Krücken herausgezogen. In einigen Fabriken

Fig. 2.





Apparat zum Auskochen der Fuchsinschmelze und zur Darstellung krystallisirten Fuchsins.

A eiserner Cylinder mit Sicherheitsventil, Oeffnungen zum Einströmen des Dampfes, Mannloch, Rührer *b* und der Filtrirvorrichtung *c*. Die Länge des Cylinders beträgt 2,8 m, die Höhe 1,95 m, die Breite des Doms 0,80 m. — *d* Röhren, welche die filtrirte Flüssigkeit nach den Krystallisirkufen *kk* leiten. — *e* Klappe zur Communication zwischen *A* und *c*. — *i* Behälter für Mutterlaugen, welche durch eine Pumpe *j* nach *A* gebracht werden können.

wurde früher die Schmelze nach beendigter Reaction durch Wasser flüssig gemacht (hydratisirt) und durch Dampf herausgedrückt. Die entleerten Kessel können sofort wieder mit neuem Rothöl und Arsensäure beschickt werden.

Aus dem Destillat wird das Oel mit Kochsalz vollständig abgeschieden und, da es noch p-Toluidin enthält, mit frischem Rothöl versetzt nochmals zur Rothschmelze verwendet. Die dann erhaltenen *échappés*, welche wesentlich aus o-Toluidin und Anilin bestehen, werden nicht mehr mit Arsensäure verschmolzen, sondern dienen zur Herstellung von Safranin und Azofarbstoffen.

c) Verarbeitung der Schmelze. Die Rohschmelze, welche aus arsenigsaurem und arsensaurem Rosanilin besteht, ausserdem aber noch andere Farbstoffe und Harze enthält, wird, um reines Fuchsin (salzsaures Rosanilin) daraus zu gewinnen, zunächst mit Wasser ausgelaugt. Diese Operation wird in mit Rührer versehenen, geschlossenen, liegenden eisernen Cylindern (Extractoren) unter Druck vorgenommen. Dieselben sind entweder in einen Ofen eingemauert oder mit einem eisernen Mantel umgeben, um sie auch von aussen durch Dampf erhitzen zu können.

Die Rohschmelze wird je nach der Form, in der sie erhalten wird, entweder im breiigen Zustande oder zerkleinert in die zur Hälfte mit Wasser oder Mutterlaugen von einer früheren Operation gefüllten Kessel gebracht und der Rührer in Bewegung gesetzt. Nachdem die ganze Schmelze eingetragen, wird der Kessel bis zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt und letzteres durch Dampf von 4 bis 5 Atm. auf 120 bis 140° erhitzt. Ist ein Theil des Farbstoffs in Lösung gegangen, so wird das Umrühren unterbrochen, damit die ungelösten harzigen Bestandtheile sich zu Boden setzen, und sobald letzteres geschehen, die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtriren geschieht entweder durch Filterpressen oder besser durch eine Filtrirvorrichtung (Dampffilter), welche in hölzernen oder eisernen Kästen, welche sich über dem Kessel befinden, besteht. Diese Kästen enthalten in horizontaler Lage ausgespannte Filtertücher oder Filzplatten, durch welche die Flüssigkeit von unten gedrückt wird. Der bei der Filtration bleibende Rückstand (Fuchsinrückstand) kann auf Arsensäure verarbeitet werden.

Das Filtrat lässt man in offenen Gefässen auf 60 bis 70° abkühlen, wobei sich etwas violetter Farbstoff abscheidet, und bringt es nach dem Absitzen in grosse hölzerne oder eiserne Kufen, worin es mit Kochsalz zusammengebracht wird. Man wendet gewöhnlich so viel Kochsalz an, als das Gewicht der Schmelze betrug. Das Kochsalz hat den Zweck, das in Kochsalzlösung sehr schwer lösliche Fuchsin abzuscheiden. Das nach dem Arsensäureverfahren dargestellte arsenigsaure und arsensaure Fuchsin wird dabei gleichzeitig in salzsaures Salz übergeführt. Nach einigen Tagen wird das erhaltene Rohfuchsin abfiltrirt, abgewaschen und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure gereinigt.

Die schönsten Krystalle scheiden sich am Deckel und an den Wänden der Krystallisationsgefässe oder an hingehängten Holz- oder Kupferstäben ab. Am Boden der Gefässe befindet sich eine geringere Sorte. Die erhaltenen Krystalle werden abfiltrirt, getrocknet und durch Siebe sortirt.

Die grössten Krystalle werden als Diamantfuchsin, Fuchsin 00, doppelt raffinirtes Fuchsin etc. in den Handel gebracht.

Die bei der Reinigung des Fuchsins erhaltenen Mutterlaugen enthalten

noch gelbe (Phosphine), violette (Violanilin, Mauvanilin, phenylirte Rosaniline) und braune (Marron) Farbstoffe.

Diese Mutterlaugen enthalten nach Grabe[1]) ausserdem noch Leukanilin.

2. Das Nitrobenzolverfahren.

Ueber die Ausführung des Verfahrens liegen folgende Veröffentlichungen vor. Nach Häussermann[2]) werden von dem anzuwendenden Anilin, welches ein specifisches Gewicht von 1,005 bis 1,007 bei 15° haben muss, zunächst 2/3 mit Salzsäure ein wenig übersättigt, dann auf 140° erhitzt und zu dem entwässerten salzsauren Salz das andere Drittel Anilin hinzugesetzt. Hierdurch wird das Anbacken des Anilinsalzes an die Gefässwände vermieden. Die Mischung wird sodann in den Schmelzkessel gebracht, auf 100 Thle. Anilin mit 50 Thln. reinem Nitrobenzol und unter Umrühren und allmählichem Zusatz von 3 bis 5 Thln. Eisenfeile auf 190° erhitzt. Die Controle der Farbstoffbildung geschieht durch Probenehmen wie bei dem Arsensäureverfahren. Nach Beendigung der Operation werden unverändertes Nitrobenzol und Anilin durch Wasserdampf übergetrieben. Die weitere Verarbeitung der Rohschmelze geschieht wie nach dem Arsensäureverfahren. — Nach einer anderen Vorschrift von Häussermann[3]) werden 100 Thle. Rothanilin, 40 Thle. Nitrobenzol und 2 bis 3 Thle. Eisen angewendet. An Stelle des letzteren kann auch Chlorzink benutzt werden, nur ist dann weniger Nitrobenzol zu nehmen. — Wurtz[4]) giebt folgende Verhältnisse an. 38 kg Rothöl, 17 bis 20 kg Nitrobenzol, 18 bis 22 kg Salzsäure und 2 kg Gussspäne werden ca. fünf Stunden auf 180° erhitzt. Das Gemenge bleibt lange Zeit flüssig; endlich verdickt es sich, und man muss dasselbe umrühren. Dabei steigt die Temperatur auf 184 bis 195°. — Nach einer älteren Vorschrift von Coupier werden zur Erzeugung eines Toluidinroths 67 Thle. Toluidin, 95 Thle. Nitrotoluol, 65 Thle. Salzsäure und 7 Thle. Eisenchlorür oder die entsprechende Menge Eisenchlorid auf 190'' erhitzt.

Zu diesen Publicationen sei bemerkt, dass in denselben ganz richtig die Anwendung von Eisensalzen als Sauerstoffüberträger angegeben ist. Das Verhältniss des — natürlich wesentlich toluidinhaltigen — Anilins zu dem — natürlich wesentlich nitrotoluolhaltigen — Nitrobenzol dürfte in den einzelnen Fabriken Schwankungen unterliegen; ebenso werden in der Menge der zugefügten Salzsäure und des Eisens — resp. Eisenchlorürs —, der Höhe der eingehaltenen Temperatur und der Zeitdauer der Schmelze Unterschiede obwalten, welche sich einer genauen Veröffentlichung vor der Hand entziehen.

Im Allgemeinen, darf man annehmen, wird bei der Herstellung des gewöhnlichen Fuchsins ein Rothanilin angewendet, welches fast gleiche Mengen von Anilin und o-Toluidin und etwas weniger p-Toluidin enthält, und welches mit einem Rothnitrobenzol verschmolzen wird, in welchem sich Nitrobenzol, o-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol in demselben Verhältniss wie die aus ihnen hergestellten Basen vorfinden. Die Dauer der Schmelze kann 10 bis 24 Stunden betragen, die Höhe der Temperatur 160 bis 180°.

---

[1]) Ber. (1879) 12, 2241. — [2]) Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1879, S. 123; Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. 155. — [3]) Die Industrie der Theerfarbstoffe, Stuttgart 1881, S. 24. — [4]) Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles. Paris 1876, S. 58.

Die Verarbeitung der Schmelze auf Fuchsin geschieht in ähnlicher Art wie die der Arsensäureschmelze. Die erstarrte und zerkleinerte Masse wird zunächst in einen Extractor gebracht und mit Wasser ausgekocht, wobei unverändertes Nitrobenzol und Anilin übergehen. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Aus den Laugen scheidet sich das Fuchsin zunächst gemengt mit anderen Farbstoffen aus, von welchen es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gereinigt wird. Das reine Fuchsin wird dabei schliesslich in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Grössere werden von kleineren Individuen nach dem Trocknen durch Siebe getrennt.

Als Nebenproduct werden bei der Reinigung des Fuchsins schwer lösliche violette Farbstoffe und das in den letzten Mutterlaugen sich findende Phosphin gewonnen.

3. Das Formaldehydverfahren.

Nach den Beobachtungen von Walter (1887) und Homolka (1882) lässt sich p-Fuchsin durch Erhitzen von Diamidodiphenylmethan (s. Bd. I, S. 90) oder Anhydroformaldehydanilin mit salzsaurem Anilin und Anilin bei Gegenwart eines Oxydationsmittels darstellen. Gemäss den Angaben des Patentes Nr. 61146 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning verfährt man z. B. in folgender Weise. 50 Thle. Anhydroformaldehydanilin werden mit überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin unter Zusatz von Eisenchlorür und ca. 100 Thln. Nitrobenzol so lange bei ca. 170° gehalten, bis die Schmelze Metallglanz zeigt. Die Masse wird nach dem Abtreiben des Anilins mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und das Parafuchsin mit Kochsalz gefällt.

Eigenschaften der Rosaniline und deren Salze.

Von den beiden im technischen Fuchsin vorkommenden Basen ist bis jetzt wesentlich das Rosanilin, welches die Hauptmenge des Farbstoffs ausmacht, untersucht worden, während das p-Rosanilin weniger bekannt ist. Die unten folgenden Angaben gelten daher in erster Linie für das Rosanilin und dessen Salze.

$$\text{Rosanilin: } C_{20}H_{21}N_3O = C(OH)\begin{cases} (1)C_6H_3 \begin{cases} (3) CH_3 \\ (4) NH_2 \end{cases} \\ (1)C_6H_4 \; (4) NH_2 \\ (1)C_6H_4 \; (4) NH_2 \end{cases}.$$

Die Zusammensetzung der Base wurde von A. W. Hofmann festgestellt.

Das Rosanilin (Rosanilinbase) scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung ihres salzsauren oder essigsauren Salzes auf Zusatz von Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser oder Kalkmilch in fast farblosen, an der Luft bald röthlich werdenden Blättchen ab. Sie ist wenig in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol oder Aether, besser in Alkohol löslich. Aus alko-

holischem Ammoniak, auch aus Kalkwasser, wird sie in guten Krystallen erhalten. Beim Erhitzen auf ca. 100° giebt sie nur wenig Wasser ab, über 130° wird sie unter Bildung von Anilin verkohlt.

Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base, welche mit 1 und 3 Mol. Säure Salze bildet. Von denselben finden einige mit 1 Mol. Säure als rothe Farbstoffe Anwendung.

Durch Reductionsmittel wie Zink und Salzsäure oder Essigsäure, Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelammonium werden die gefärbten Lösungen der Rosanilinsalze in die farblosen Lösungen der Leukanilinsalze, welche beim Schütteln mit Luft nicht in Rosanilinsalze übergehen, verwandelt. Die sehr stark reducirende Jodwasserstoffsäure spaltet das Rosanilin und führt es theilweise in diejenigen Basen über, aus welchen es entstanden ist, nämlich in Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Aus p-Rosanilin entsteht Anilin und p-Toluidin. Kocht man Rosanilin mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Tetracetylrosanilin[1]: $C_{28}H_{29}N_3O_5$, welches ein amorphes röthliches Pulver bildet.

Wird Fuchsin mit Wasser auf eine höhere Temperatur erhitzt, so entstehen nach C. Liebermann[2] Dioxybenzophenon: $CO\begin{cases}C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH\end{cases}$, Oxyamidohomobenzophenon: $CO\begin{cases}C_6H_4 . OH \\ C_6H_3(CH_3)(NH_2)\end{cases}$, und Diamidohomobenzophenon: $CO\begin{cases}C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2\end{cases}$. Salpetrige Säure führt das Fuchsin in eine Hexaazoverbindung über, welche beim Kochen mit Wasser Rosolsäure liefert. Durch Chlorwasser[3], Chlorkalk, Kaliumpermanganat werden Fuchsinlösungen dunkel missfarbig, mit Bromdämpfen geben sie eine violette Färbung oder nach einiger Zeit violette Flocken (zum Unterschiede davon wird Rothwein hellgelb). Rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. Anhydridgehalt [Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[4]] oder Schwefelsäuremonochlorhydrin: SO_3HCl [E. Jacobsen[5]], verwandelt Rosanilin in Sulfosäuren (Fuchsin S, Rosanilinsulfosäure, Säurerubin). — Reines arsenfreies Fuchsin ist selbst in starker Dosis nicht gesundheitsgefährlich [Bergeron und Clouet[6], Seidler[7], Grandhomme], ebensowenig die aus ihm darstellbaren Farbstoffe Triphenylrosanilin, Methylviolett und Methylgrün. Aldehyd oder alkoholische Schellacklösung liefern mit Rosanilin einen blauen Farbstoff (vergl. Aldehyd-

---

[1]) E. Renouf, Ber. (1883) **16**, 1308. — [2]) Ibid. (1878) **11**, 1434; (1883) **16**, 1929. — [3]) Flückiger, Zeitschr. f. anal. Ch. 1878, S. 109. — [4]) D. R.-R. Nr. 2096 v. 16. Dec. 1877. — [5]) D. R.-P. Nr. 8764 v. 1. März 1879. — [6]) Jahresb. 1877, S. 1236. — [7]) Ibid. f. 1877, S. 1103; Zeitschr. f. chem. Grossgew. **2**, 263.

grün). Wird eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung mit Aldehyden behandelt, so entstehen nach Caro[1]) violette Färbungen. Bemerkenswerth ist, dass die Fuchsinlösung durch Chloralhydrat unverändert bleibt, während sie durch Chloral, $CCl_3.COH$, sofort violettroth gefärbt wird.

Jodmethyl, Jodäthyl, Salpeteräther u. s. w. führen das Rosanilin und seine Salze in methylirte, äthylirte etc. Rosaniline über, welche auch als violette und grüne Farbstoffe (Hofmann's Violett, Jodgrün) Verwendung finden. Diese Farbstoffe können auch auf schon gefärbten Zeugen hervorgebracht werden. Ph. Holland[2]) konnte Violett auf mit Fuchsin gefärbten Zeugen durch zweistündiges Erhitzen derselben mit Jodäthyl bei 100 bis 110°, Rothviolett durch Einlegen in mit Schwefelsäure angesäuerten Aldehyd erzeugen. Ballo[3]) erhielt einen violetten Farbstoff beim Erhitzen von Fuchsin mit Bromnaphtalin. Wird Fuchsin mit salzsaurem Anilin behandelt, so entstehen braune Farbstoffe, welche auch in der Fuchsinschmelze auftreten und als Marron etc. in den Handel kommen. Nölting[4]) studirte die Einwirkung von Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol und Chlordinitronaphtalin auf Rosanilin und gewann violette und kastanienbraune Farbstoffe (Phenyldinitro-, Phenyltrinitro- und Naphtyldinitrorosanilin), die sehr echt sind; ihre Acetate sind in Wasser, die übrigen Salze nur in Alkohol löslich.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin, Toluidinen[5]) oder Naphtylaminen[6]) in Gegenwart von einigen organischen Säuren, wie Benzoësäure, Essigsäure, Salicylsäure und ähnlichen, werden unter Austritt von Ammoniak Wasserstoffatome in den Amidogruppen der Base durch Phenyl-, Tolyl- oder Naphtylgruppen ersetzt, wobei violette oder blaue Farbstoffe entstehen.

Rosanilinsalze[7]).

Das Rosanilin ist ein dreisäuriges Triamin und bildet wahrscheinlich drei Reihen von Salzen. Von denselben sind jedoch bisher nur die mit 1 und 3 Aeq. Säure bekannt. Die ersteren sind die beständigeren Verbindungen und ausserdem durch ihre prachtvolle Farbe ausgezeichnet. Sie sind meistens schwer in Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Diese Krystalle besitzen im reflec-

[1]) Vergl. Ber. (1881) 14, 1848. — [2]) Dingl. (1871) 200, 421. Wagner's Jahresb. f. 1871, S. 807. — [3]) Ber. (1870) 3, 288, 676. — [4]) Zeitschr. f. Chem. Grossgew. 3, 830. — [5]) Ber. (1884) 17, 258. — [6]) Chem. News 47, 1[illegible]. Ber. (1883) 16, 964, (1884) 17, 258. — [7]) A. W. Hofmann, J. pr. Ch. 87, [illegible] vergl. Hantzsch, Ber. (1900) 33, 752.

tirten Licht das metallische Grün der Cantharidenflügel, im durchfallenden Licht sind sie roth und bei einigermaassen dichten Schichten undurchsichtig. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen sind sehr intensiv carmoisinroth gefärbt. Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind sowohl in festem Zustande als in Lösung farblos oder braungelb. Sie sind weit löslicher in Wasser und Alkohol als die Salze mit 1 Aeq. Säure. Durch viel Wasser oder durch Erhitzen verlieren sie 2 Aeq. Säure.

$$\text{Parafuchsin: } C_{19}H_{26}N_3ClO_4 = C\begin{cases} [1]\,C_6H_4\,[4]\,NH_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,NH_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,NH_2Cl \end{cases} + 4\,H_2O.$$

Der im Jahre 1869 von Rosenstiehl zuerst isolirte Farbstoff entsteht bei der Oxydation eines Gemenges von p-Toluidin und Anilin mit Arsensäure, Quecksilbernitrat oder Quecksilberchlorid oder beim Erhitzen von Nitrobenzol, p-Nitrotoluol, Anilin, p-Toluidin, Salzsäure und Eisen.

Er ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in cantharidenglänzenden Krystallen, welche bei 120 bis 130° das Krystallwasser[1]) verlieren. In Alkohol ist der Farbstoff leicht löslich. Salzsäure macht die wässerige Lösung gelb. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung scheidet sich die p-Rosanilinbase als ein röthlicher krystallinischer Niederschlag ab. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser farblos. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide und Leder direct roth; Baumwolle muss vorher mit Tannin und Brechweinstein gebeizt werden.

Fuchsin.

Das Handelsproduct, welches auch die Namen Rubin, Magenta, Anilinroth oder Roseïn führt, früher auch Azaleïn, Solferino, Erythrobenzin, Rubianit, Harmalin oder Fuchsiacein genannt wurde, besteht gewöhnlich grösstentheils aus salzsaurem Rosanilin:

$$C_{20}H_{28}N_3ClO_4 = C\begin{cases} [1]\,C_6H_3\begin{cases}[3]\,CH_3 \\ [4]\,NH_2\end{cases} \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,NH_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,NH_2Cl \end{cases} + 4\,H_2O.$$

[1]) Nach Versuchen des Verfassers verloren 1,4979 g grosser Krystalle bei 120 bis 130° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,2685 g = 17,92 Proc., 1,1229 g p-Fuchsinpulver verloren bei derselben Temperatur 0,2098 = 18,68 Proc., der Formel $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4\,H_2O$ entsprechen 18,20 Proc. H_2O.

Daneben enthält es etwas Parafuchsin: $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$. Ausser den Chlorhydraten der beiden Basen kommen noch in den Handel das Gemisch der Acetate: $C_{21}H_{21}N_3O_2$ und $C_{22}H_{23}N_3O_2$, seltener das Gemenge der Nitrate: $C_{19}H_{18}N_4O_3$ und $C_{20}H_{20}N_4O_3$, oder der Sulfate: $C_{38}H_{36}N_6SO_4$ und $C_{40}H_{40}N_6SO_4$.

Man unterscheidet von dem Fuchsin je nach dessen Reinheit und Aussehen verschiedene Sorten. Das reinste Product wird als *Fuchsin* etc. *mit Blaustich* bezeichnet, etwas Phosphin enthaltende, aber äusserlich von dem letztgenannten Farbstoff nicht zu unterscheidende Sorten heissen *Fuchsin* etc. *mit Gelbstich*. Unreine Producte, welche reicher an Phosphin und braunem Farbstoff sind und amorphe Pulver oder grössere unregelmässige Stücke bilden, heissen *Grenat*, *Geranium*, *Scharlach*, *Cerise*, *Juchtenroth*, *Marron* etc.

Das Chlorhydrat kommt meistens krystallisirt (canthariden-glänzende, rhombische, treppenförmige oder compacte Krystalle) in den Handel. Je nach der Grösse der Krystalle unterscheidet man Diamantfuchsin, Fuchsin in grossen Krystallen, Fuchsin in kleinen Krystallen etc.

Das Nitrat krystallisirt in grünen, cantharidenglänzenden Prismen. Das Sulfat bildet ein feines, grünglänzendes Krystallpulver. Das Acetat kommt in unregelmässigen, grün glänzenden Stücken in den Handel. Es ist das am leichtesten lösliche und am schönsten krystallisirende Rosanilinsalz [1]).

Das nach dem Arsensäureverfahren erhaltene Fuchsin soll reicher an p-Fuchsin sein, als das nach dem Nitrobenzolverfahren hergestellte.

Das Fuchsin ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol mit rother Farbe löslich; diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure gelb gefärbt. Auf Zusatz von Natronlauge wird sie unter Abscheidung der Base fast farblos. In concentrirter Salzsäure löst das Fuchsin sich mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser beinahe farblos. Reines Fuchsin wird durch schweflige Säure fast vollständig entfärbt. Aus unreineren Producten entstehen gelbe oder braune Lösungen. Die Prüfung des Farbstoffs geschieht durch Probefärben und eventuell durch eine Wasserbestimmung. Für gewisse Zwecke ist ausserdem noch eine genauere Untersuchung besonders auf Arsen nothwendig. Zu letzterem Zweck wird eine Probe mit Soda verascht, der Rückstand aufgelöst und im Marsh'schen Apparat untersucht. Soll das Arsen quantitativ bestimmt werden, so glüht man eine abgewogene Probe

---

[1]) Das lufttrockene Salz enthält 5 Mol. H_2O, von welchen bei dem Trocknen im luftleeren Raume 4 Mol. H_2O fortgehen (A. W. Hofmann).

mit Soda und Salpeter, zieht den Rückstand mit Wasser aus und fällt das Arsen mit Magnesiasolution als arsensaure Ammonmagnesia. Aeltere Fuchsinsorten enthielten öfters reichliche Mengen — mehrere Procent — Arsenverbindungen. Beimengungen von Zucker oder Dextrin bleiben beim Auflösen des Fuchsins in Alkohol zurück. Zucker wird auch durch das Mikroskop erkannt. Mineralische Beimengungen werden durch Veraschen gefunden und eventuell bestimmt [1]).

Anwendung. Das Fuchsin dient zum Färben von Wolle, Seide, Baumwolle, Jute, Holz, Papier, Leder, Federn, Liqueuren, Weinen, zur Herstellung von Tinten und Tintenstiften etc.

Seide, Wolle und Jute werden direct gefärbt. Baumwolle muss vorher mit Tannin und Brechweinstein gebeizt werden.

Zum Färben wird das Fuchsin gewöhnlich in kochendem Wasser (200 bis 300 Thln.) aufgelöst, seltener in Alkohol. Der Farbstoff löst sich in beiden Lösungsmitteln leicht auf. Vor dem Gebrauch werden die Lösungen durch Filzbeutel filtrirt.

Seide wird in reinem, schwachem Seifenbade oder in mit Essigsäure gebrochenem Bastseifenbade bei ca. 60° C. gefärbt. Nach dem Färben wird in lauwarmem Wasser gut ausgewaschen und mit Essigsäure, Weinsäure oder Schwefelsäure avivirt. Durch letztere wird ein bläulicher Stich erzielt. Zum Druck auf Seide wird Fuchsin mit etwas Gummiwasser verdickt und nachher gedämpft.

Wolle wird ohne Zusatz in neutralem Bade gefärbt: man erhitzt langsam zum Kochen und lässt dann im Bade erkalten. Ist das angewendete Wasser kalkhaltig, so säuert man dasselbe mit Essigsäure an. Setzt man dem Färbebad 3 Proc. vom Gewicht der Wolle Bittersalz zu, so wird die Nüance lebhafter. Für Wolldruck wird Fuchsin wenig benutzt, da man sich hierzu des Fuchsins S bedient.

Baumwolle wird zuerst mit einer Tanninlösung oder Sumachabkochung gebeizt und dann in ein Bad mit Brechweinsteinlösung gebracht, nach halbstündigem Umziehen abgerungen und lauwarm auf frischem Färbebade ausgefärbt.

Jute färbt sich direct, ohne dass sie vorher gebeizt wurde, in einer Fuchsinlösung; für dunklere Nüancen verfährt man wie bei der Baumwolle.

Leder, mit Tannin oder Alaun gegerbt, wird entweder mit Fuchsinlösung gebürstet oder durch Einlegen in die kalte Färbeflotte gefärbt.

---

[1]) Ueber Analysen von Fuchsin vergl. Ladureau, Zeitschr. f. chem. Grossgew. 2, 262.

Papier wird entweder durch eine Fuchsinlösung gezogen oder in der Masse unter Zusatz von Tannin oder Alaun gefärbt.

Holz wird öfters zuerst in eine zweiprocentige wässerige Lösung von Marseiller Seife gelegt und dann mit Fuchsinlösung bestrichen.

Rothe Tinte wird durch Auflösung von 1 Thl. Fuchsin in 150 bis 200 Thln. Wasser bereitet.

Zur Erzielung von Modefarben kann Fuchsin bei den angegebenen Färbemethoden mit Crysoïdin, Bismarckbraun, Methylviolett, Malachitgrün etc. gemischt werden.

Wird ein auf Baumwolle gedrucktes Fuchsinroth durch ein warmes Bad von Kaliumdichromat und Schwefelsäure genommen, so erhält man ein Braun (Puce).

Erkennung des Fuchsins auf der Faser. Von der Faser wird der Farbstoff durch Kochen mit Seifenlösung abgezogen; durch eine Lösung aus gleichen Theilen Wasser, Zinnsalz und Salzsäure wird er entfärbt; ein wässeriger Auszug wird durch Salzsäure und durch Ammoniak entfärbt. In einer durch Ammoniak entfärbten Lösung wird Wolle roth gefärbt. Uebergiesst man mit Fuchsin gefärbtes Zeug oder Papier mit starker Salzsäure, so wird es gelb gefärbt; beim Abwaschen mit Wasser färbt es sich wieder roth.

Andere Salze des Rosanilins.

Wird das gewöhnliche Fuchsin (einfach salzsaure Rosanilin) in mässig starker Salzsäure aufgelöst und die gelinde erwärmte Lösung mit sehr starker Salzsäure versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Trichlorhydrat des Rosanilins als ein Netzwerk braungelber Nadeln ab, welche nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure über Schwefelsäure und Kalk im luftleeren Raum getrocknet werden können. Beim Erhitzen auf 100° wird das Salz blau unter Verlust von Salzsäure, bei weiterem Erhitzen entsteht das Monochlorhydrat. Das bromwasserstoffsaure Rosanilin ist dem chlorwasserstoffsauren Salz sehr ähnlich; das jodwasserstoffsaure Salz bildet schwer lösliche, grüne Nadeln. — Das Oxalat krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. — Das Pikrat bildet rothbraune, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Chromat ist ein ziegelrother Niederschlag, welcher sich beim Sieden mit Wasser in ein grünes, krystallinisches, fast unlösliches Pulver umwandelt.

$$\text{Neufuchsin: } C_{22}H_{24}N_3Cl = C\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_3(CH_3) = NH_2Cl \end{cases}$$

wurde von Homolka (1889) durch Erhitzen von Diamidotolylmethan (vergl. Bd. I, S. 91) mit salzsaurem o-Toluidin bei Gegenwart eines Oxydationsmittels erhalten.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 59775. a) 10 kg Anhydroformaldehyd-o-toluidin, 50 kg salzsaures o-Toluidin, 10 kg o-Toluidin werden in einem emaillirten Kessel unter Zusatz von 12 kg o-Nitrotoluol und 1 kg Eisenteile oder 3 kg Eisenchlorür zwei bis drei Stunden auf 170° erhitzt. Hierauf wird o-Toluidin und Nitrotoluol mit Wasserdampf abgetrieben, filtrirt und das in Lösung gegangene Fuchsin mit Kochsalz gefällt.

b) 10 kg Diamidoditolylmethan, 30 kg salzsaures o-Toluidin, 15 kg o-Toluidin werden wie bei a) angegeben verarbeitet unter Zusatz von 12 kg Nitrotoluol und 5 kg Eisenchlorür oder 1 kg Eisenfeilspäne.

Der Farbstoff bildet ein cantharidenglänzendes Pulver. In Wasser ist es leichter löslich wie Parafuchsin oder Fuchsin und krystallisirt nicht. In seinen sonstigen Eigenschaften ist das Neufuchsin den genannten beiden Farbstoffen sehr ähnlich.

Rosanilinsulfosäuren.

Durch Behandeln von Fuchsin mit rauchender Schwefelsäure [1]) oder Schwefelsäuremonochlorhydrin [2]) entsteht ein Gemenge von Rosanilinsulfosäuren, darunter wesentlich eine Trisulfosäure. Die Natronsalze oder Ammoniaksalze derselben kommen als Fuchsin S, Rubin S, Säurefuchsin, Säurerubin oder Acid Magenta in den Handel.

Darstellung. 10 kg Rosanilin, bei 110° getrocknet, werden in 40 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter gutem Umrühren nach und nach eingetragen, wobei die Temperatur des Gemisches nicht unter 120° sinken und nicht über 170° steigen darf. Als Zeichen beendigter Umwandlung löst sich die dickflüssige Masse leicht in Wasser und giebt beim Uebersättigen mit Alkali keinen Niederschlag, sondern eine klare gelbliche Lösung. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das Reactionsproduct in Wasser eingetragen und die erhaltene Lösung mit Kalkmilch übersättigt. Das entstandene leicht lösliche Kalksalz der Sulfosäuren wird durch Filtration von Gyps getrennt, durch Ausfällen mit Sodalösung in das entsprechende Natronsalz übergeführt und letzteres durch Eindampfen in trockener Form erhalten. Da dasselbe hygroskopisch und zerfliesslich ist, so wird der Farbstoff in Form eines sauren Natronsalzes von metallisch grünem Ansehen dargestellt. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung des Natronsalzes mit so viel Salzsäure, bis dieselbe stark roth gefärbt ist, und verdampft dann zur Trockne.

Der Farbstoff bildet metallisch grünglänzende Körner oder ein Pulver. In Wasser ist er leicht mit blaurother Farbe löslich. In Alkohol ist das neutrale Salz fast unlöslich. Verdünnte Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung keine Veränderung hervor. Alkalien entfärben die wässerigen Lösungen; die entfärbte Lösung röthet sich wieder durch Kohlensäure. Concentrirte Schwefelsäure löst

[1]) D. R.-P. Nr. 2096. — [2]) D. R.-P. Nr. 8764.

den Farbstoff mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung wieder roth.

Gegen thierische Fasern verhält sich das Fuchsin S wie ein Säurefarbstoff, indem er Wolle und Seide aus saurem Bade färbt (aus einer ammoniakalischen Lösung wird der Farbstoff zum Unterschiede von Fuchsin durch Wolle nicht ausgezogen). Es kann daher mit anderen Säurefarbstoffen, z. B. Indigocarmin oder sauren Azofarbstoffen, in beliebigen Verhältnissen gemischt angewendet werden. Mit Fuchsin verglichen ist das Fuchsin S nur halb so stark.

Auf der Faser unterscheidet man Fuchsin und Fuchsin S, welche ziemlich dieselbe Nüance haben, durch Erwärmen der gefärbten Faser mit einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. Fuchsin wird dabei entfärbt, Säurefuchsin zeigt keine Farbenänderung, nur wird ein Theil der Farbe abgezogen und dadurch die Flüssigkeit carmoisinroth gefärbt.

Alkyl- und Phenylderivate der Fuchsine sowie deren Sulfosäuren. Entsprechende Naphtylverbindungen.

Werden Wasserstoffatome in den Amidogruppen der Rosaniline durch organische Radicale vertreten, so entstehen secundäre und tertiäre Basen, deren Salze eine ausgedehnte Anwendung als Farbstoffe finden. Je nach der Menge und der Art dieser eingetretenen Radicale variirt die Nüance der Farbstoffe und zwar von Rothviolett bis zum grünlichsten Blau. Die Methylderivate zeigen die röthesten Nüancen, blauer sind die Aethylderivate, noch blauer Benzyl-, Tolyl- und Phenylderivate. Die β-Naphtylverbindungen sind blauer als die entsprechenden α-Naphtylderivate[1]).

Ausserdem hängt von der Art der eingetretenen Radicale die grössere oder geringere Löslichkeit der erhaltenen Verbindung in Wasser ab. Während die Methyl-, Aethyl- und Benzylderivate des Fuchsins meistens in Wasser löslich sind, lösen sich die analogen Phenyl- und Tolylverbindungen nicht in Wasser. Sie können jedoch durch Ueberführung in Sulfosäuren in eine in Wasser lösliche Form gebracht werden. Aus den durch Einführung von Methyl- oder Aethylresten in das Fuchsin erhaltenen tertiären Basen entstehen durch weitere Addition von Jodmethyl, Chlormethyl, Bromäthyl und ähnlichen Verbindungen quaternäre Basen, welche eine grüne Farbe besitzen und welche auch früher in grösserem Maassstabe hergestellt wurden.

---

[1]) Vergl. Nölting und Collin, Ber. (1884) 17, 258.

In engem Zusammenhange mit den obigen Fuchsinderivaten stehen einige Abkömmlinge des Kohlenwasserstoffs Diphenylnaphtylmethan: $CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{cases}$, welche daher im Folgenden im Anschluss an die Triphenylmethanderivate beschrieben werden sollen.

Methyl-, Aethyl- und Benzylderivate des Rosanilins.

Geschichte. Wohl veranlasst durch Perkin's Untersuchungen über das Mauveïn (1856) studirte Williams[1] (1860) das Verhalten des Amylanilins gegen Oxydationsmittel und entdeckte einen violetten Farbstoff, welcher die Faser echt und lebhaft färbte. Im folgenden Jahre (1861) wurde von Ch. Lauth[2] auf analoge Weise aus Dimethylanilin ein schönes Violett erhalten, welches jedoch trotz seiner Schönheit wenig Anklang fand, weil es weniger beständig wie Perkin's Violett war. Diese Farbstoffe haben sich bei späteren Untersuchungen als Abkömmlinge des Para-rosanilins, in welchem Wasserstoffatome der Amidogruppen durch Alkoholradicale ersetzt sind, erwiesen.

Vom Rosanilin aus wurden analoge Substanzen ebenfalls im Jahre 1861 von Emil Kopp[3]) erhalten, und zwar machte der letztere darauf aufmerksam, dass der Farbstoff eine um so mehr blauviolette Farbe annimmt, je mehr Wasserstoffatome in dem Rosanilin durch Alkoholradicale vertreten sind. Diese Reaction wurde kurze Zeit darauf von A. W. Hofmann[4]) genauer verfolgt und führte endlich zu der Entdeckung einiger violetter Farbstoffe, die unter den Namen Hofmann's Violett, Dahlia, Primula, Jodviolett etc. bekannt sind, und deren Darstellung am 22. Mai 1863 in England und am 11. Juli 1863 in Frankreich patentirt wurde.

Nach der englischen Patentbeschreibung wird 1 Thl. Rosanilin oder Rosanilinsalz mit 2 Thln. Jodäthyl (oder Jodmethyl, Jodpropyl, Jodamyl, Jodcapryl oder der betreffenden Bromide) und 2 Thln. starkem Alkohol oder Holzgeist in geschlossenen Gefässen bei 100° drei bis vier Stunden oder so lange erhitzt, bis das Rosanilin in den Farbstoff verwandelt ist.

Folgende Methoden, welche zur Darstellung violetter Farben aus Rosanilin veröffentlicht und patentirt worden sind, besitzen nur geschichtliches

---

[1]) Bolley, Chemische Technologie der Spinnfasern etc., S. 326. — [2]) Monit. scientif. 1861, p. 336. — [3]) Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles, p. 76; Compt. rend. 52, 363; J. pr. Chem. (1861) 82, 461. — [4]) Dingl. (1864) 172, 306; Jahresb. f. 1863, S. 419.

Interesse. Wanklyn[1]) liess sich die Behandlung von Rosanilin mit Isopropyljodid aus Glycerin für England patentiren. Levinstein[2]) schlug Aethylnitrat, Dawson[3]) Allyljodid vor. Perkin[4]) empfahl das Erhitzen von Rosanilin mit Alkohol und bromirtem Terpentinöl. Lauth und Sieberg[5]) mit Alkohol oder Holzgeist und Jod- oder Bromverbindungen des Acetons.

Ein schönes Violett erhielten Lauth und Grimaux aus Rosanilin und Benzylchlorid.

Die unter dem Namen Hofmann's Violett in den Handel kommenden Farbstoffe bestanden anfangs vorzugsweise aus Aethylderivaten, später aus den billiger zu beschaffenden Methylderivaten der Rosaniline.

Inzwischen (1866) hatte Lauth seine oben erwähnten Versuche über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf methylirtes Anilin wieder aufgenommen, und gelang es ihm im Verein mit Bardy[6]), ein Verfahren auszubilden, welches zu einer lohnenden Darstellung des Dimethylanilins und schliesslich zu einer erfolgreichen Einführung des Methylvioletts (1867 zuerst von der Fabrik Poirrier und Chappat in den Handel gebracht) in die Technik führte. Vor dem Jodviolett (Hofmann's Violett) hatte das Methylviolett zwei grosse Vortheile voraus; es umging einmal die Darstellung des damals vornehmlich nach dem Arsensäureverfahren bereiteten Rosanilins und dann die Anwendung des theuren Jods. Es gelang daher bald, das Jodviolett durch das Methylviolett fast vollständig zu verdrängen.

Das Verfahren von Lauth bestand in der Oxydation von (durch Sand) fein vertheiltem Dimethylanilin mittelst Kupfersalzen. Als Beispiele werden für eine derartige Operation folgende angeführt: a) Auf einem mit Steinfliesen gepflasterten Platze werden

100 Thle. reiner trockener Sand,
10 „ Dimethylanilin,
3 „ Kupfernitrat,
2 „ Kochsalz (in Wasser gelöst oder mit
1 „ verdünnter Salzsäure oder Essigsäure versetzt)

mit Schaufeln gemengt und tüchtig durchgearbeitet. Das Gemisch erwärmt sich und färbt sich schwärzlich. Es wird zu Broden geformt und 24 Stunden lang in Trockenstuben auf ca. 40° erhitzt, bis die Masse hart geworden ist und eine glänzende, cantharidengrüne Farbe angenommen hat. Das Product wird sodann fein gemahlen und in Holzbütten geschüttet, in welchen sich eine kalte filtrirte Lösung von Schwefelleber (Na_2S_x) befindet. Es bildet

---

[1]) Engl. Pat. vom 10. Mai 1864. — [2]) Engl. Pat. vom 25. April 1864. — [3]) Engl. Pat. vom 11. Nov. 1863. — [4]) Dingl. 177, 407. — [5]) Wagner's Jahresb. f. 1866, S. 664. — [6]) Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes, p. 83. Dictionnaire de chimie. Suppl. p. 147.

sich Schwefelkupfer, und die Farbbase wird aus der Kupferverbindung in Freiheit gesetzt. Man filtrirt oder decantirt von der Flussigkeit ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und bringt den letzteren in Bottiche, wo man ihn mit 1000 Thln. Wasser übergiesst und durch eingeleiteten Dampf auskocht. Nach dem Entfernen des Wassers wird der Rückstand mit derselben Masse Wasser unter Zusatz von 5 bis 6 Thln. Salzsäure ausgekocht. Beim Filtriren bleibt Schwefelkupfer und Sand zurück, während der Farbstoff in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird das Methylviolett mit 25 Thln. Kochsalz niedergeschlagen, abfiltrirt und getrocknet. Die Mutterlauge enthält noch kleine Mengen Farbstoff, welche mit Kalk gefällt werden können. b) An Stelle des Sandes der obigen Vorschrift kann auch eine entsprechende Menge Kochsalz genommen werden. Dasselbe wird später mit kaltem Wasser entfernt. c) Man löst in sehr wenig Wasser

40 kg Kupfervitriol und setzt
200 „ fein gepulvertes Salz, dann
100 „ feinen Sand hinzu. Das Gemisch wird hierauf mit
100 „ Dimethylanilin und
40 „ Essigsäure von 50 Proc. versetzt.

Aus der Mischung werden Brode geformt und letztere zehn Stunden auf 60° erhitzt. Hierauf wird das Reactionsproduct in grosse, mit Rührwerk versehene und mit 4000 Liter kaltem Wasser angefüllte Kessel gebracht. Das Kochsalz geht in Lösung und das rohe Violett scheidet sich ab. Es wird mit Wasser gewaschen, fein gerieben, in 3000 Liter Wasser eingerührt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und schliesslich zum Kochen erhitzt. Man filtrirt von dem Schwefelkupfer ab und versetzt das Filtrat mit Kochsalz. Das abgeschiedene Violett wird getrocknet. 100 Thle. Dimethylanilin geben 70 bis 75 Proc. Violett (Bindschedler und Busch).

d) Durand und Girard empfahlen zur Oxydation ein Gemenge von 1 Thl. chlorsaurem Kali, 2 Thln. Kupfernitrat und 100 Thln. Sand auf 10 Thle. Dimethylanilin. Das Gemisch wird bei einer Temperatur erhitzt, welche 60° nicht übersteigen darf.

e) 2 Thl. Dimethylanilin,
1 Thl. Kupferchlorid und
12 Thle. Kochsalz

werden gemengt, zu Broden geformt und einen Tag in einer Trockenkammer auf 60° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in Wasser gelöst, abfiltrirt, der Rückstand mit Aetznatron gekocht, dann gemahlen und schliesslich der Farbstoff mit Salzsäure in Lösung gebracht.

A. W. Hofmann[1]) betrachtete die aus Rosanilin mit Jodmethyl und Jodäthyl erhaltenen violetten Farbstoffe als Triderivate des Rosanilins: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$ und $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$. Später erhielt er in Gemeinschaft mit Girard[2]) bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin drei genauer untersuchte Methylrosaniline, welchen folgende Formeln ertheilt wurden:

---

[1]) Ann. (1864) 132, 295. — [2]) Ber. (1869) 2, 440.

$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3J$ = Trimethylrosanilinmonojodmethylat,

$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.2CH_3J$ = Trimethylrosanilindijodmethylat (Jodgrün), und

$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.3CH_3J$ = Trimethylrosanilintrijodmethylat.

Ausserdem stellte er durch Oxydation von Monomethylanilin mit Chlorkupfer ein sehr rothes Violett dar, das er als Monomethylrosanilin [1]): $C_{20}H_{18}N_3(CH_3) + H_2O$, betrachtete:

$$3C_6H_5NH(CH_3) + 3O = C_{20}H_{18}N_3(CH_3)H_2O + 2H_2O.$$

Die aus Rosanilin und Dimethylanilin entstehenden Violette: Hofmann's Violett und Methylviolett, sah er [2]) für identisch an und zwar betrachtete er die freien Basen als Methylate des Trimethylrosanilins:

$$C_{24}H_{29}N_3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3.CH_3OH.$$

Die Bildung des Violetts aus Dimethylanilin erfolgte demnach nach der Gleichung:

$$3C_6H_5N(CH_3)_2 + 3O = C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_3.CH_3OH + 2H_2O.$$

Das zwischen Methylrosanilin — nach der damaligen Auffassung — aus Methylanilin und Trimethylrosanilinmethylat aus Dimethylanilin stehende Trimethylrosanilin: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, wurde von Willm und Girard [3]) durch Oxydation eines Gemenges von Methylanilin und Dimethylanilin dargestellt:

$$C_6H_5.NHCH_3 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3H_2O.$$

Es entsteht auch aus Rosanilin und Trimethylrosanilinmethylat. Derartige Auffassungen der aus Rosanilin und den methylirten Anilinen dargestellten Violette waren durch die Annahme begründet, dass das Rosanilin ein Triamin sei, in welchem drei Atome Wasserstoff durch Radicale vertretbar seien. Diejenigen Violette und das sogenannte Jodgrün (nach Hofmann das oben erwähnte Trimethylrosanilindijodmethylat), in welchen mehr als drei Methylgruppen enthalten waren, wurden als Ammoniumverbindungen betrachtet.

Gräbe und Caro [4]) bemerkten gelegentlich ihrer Untersuchungen über Rosolsäure, dass die Auffassung der Substanzen als

---

[1]) Ber. (1876) 9, 850. — [2]) Ibid. (1873) 6, [illegible]. — [3]) Ibid. (1876) 9, 559. — [4]) Ann. (1875) 179, 189.

Trimethylverbindungen nicht nothwendig wäre und man sie auch als tetramethylirte Rosaniline ansehen könnte.

Diese Anschauungen erlitten eine bedeutende Modification durch die neuen Formeln des Rosanilins und Pararosanilins [1]. Hiernach waren mindestens zwei Arten von Violetten (und Grünen) zu unterscheiden. Die einen, welche aus Rosanilin entstehen, sind Abkömmlinge des Tolyldiphenylcarbinols, die aus Methyl- und Dimethylanilin sind Abkömmlinge des Pararosanilins.

A. W. Hofmann und Girard erhielten beim Behandeln des oben als Trimethylrosanilinmonojodmethylat bezeichneten Violetts: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3J$, mit Alkalien eine sauerstoffhaltige Base, welche sie als eine Ammoniumverbindung auffassten und ihr demgemäss die Formel: $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3 . OH$, ertheilten. Gräbe und Caro hingegen betrachteten sie als Tetramethylrosanilin und nahmen in demselben Krystallwasser an: $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 + H_2O$. Nach den neuen Auffassungen des Rosanilins als Triamidotolyldiphenylcarbinol ist die Base als Pentamethyltriamidotolyldiphenylcarbinol: $C(OH)\left|C_{18}H_{11}\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ N_3\begin{cases}H\\ (CH_3)_5\end{cases}\end{matrix}\right.\right.$, zu bezeichnen, dem Jodviolett käme demnach die Formel: $C\left|C_{18}H_{11}\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ N_3(CH_3)_5.HJ\end{matrix}\right.\right.$, zu.

Hiervon ist das Methylviolett verschieden. Es ist ein Abkömmling des Triphenylmethans und zwar ein Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol: $C(OH)\left|C_{18}H_{12}N_3\begin{cases}H\\ (CH_3)_5\end{cases}\right.$, und erfolgt seine Bildung nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 3\,O = C(OH)\begin{cases}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\ C_6H_4 . N(CH_3)_2\\ C_6H_4 . NCH_3H\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Die Reaction ist nach E. und O. Fischer analog der Aurinbildung. Aus einem Theile des Dimethylanilins werden bei der Oxydation Methylgruppen losgelöst, worauf auch die von Girard [2] beobachtete Entstehung von Anilin hindeutet, es entsteht Formaldehyd, welcher den Rest des Dimethylanilins und zwei andere Molecüle Dimethylanilin zu einem Triphenylmethanderivat vereinigt.

Für die Salze der Base (die eigentlichen Farbstoffe) nehmen

---

[1] E. und O. Fischer, ibid. (1878) **194**, 293 u. ff. — [2] Wurtz, Progrès de l'industrie etc., p. 86.

E. und O. Fischer[1]) Formeln an, welche denen des Rosanilins und Pararosanilins in ihren Salzen analog sind, z. B. für das Chlorhydrat:

$$C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)HCl\end{cases}.$$

Die weitere Entwickelung der Industrie der alkylirten Fuchsine lässt sich an der Hand der deutschen Patente zeigen, welche seit Inkrafttreten des deutschen Patentgesetzes auf derartige Farbstoffe ertheilt worden sind.

Methylviolett B.

Das käufliche Methylviolett (Methylanilinviolett, Violett B, Pariser Violett) ist im Wesentlichen ein Gemenge[2]) der salzsauren Salze einiger Methylderivate des p-Rosanilins, besonders des Pentamethyl-p-rosanilins und des Hexamethyl-p-rosanilins.

Salzsaures Pentamethyl-p-rosanilin:

$$C_{24}H_{28}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]NH.CH_3.Cl\end{cases}.$$

Salzsaures Hexamethyl-p-rosanilin:

$$C_{25}H_{30}N_3Cl = C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2.Cl\end{cases}.$$

Auf Zusatz von Alkalien zu den Lösungen dieser Farbstoffe scheiden sich die entsprechenden Farbbasen ab. Dieselben können ihrer Constitution nach auch als Pentamethyltri-p-amidotriphenylcarbinol und Hexamethyltri-p-amidotriphenylcarbinol bezeichnet werden.

Pentamethyl-p-rosanilin:

$$C_{24}H_{29}N_3O = C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2\\[1]C_6H_4[4]NH.CH_3\end{cases}.$$

---

1) Ber. (1879) 12, [illegible]. — 2) H. Wichelhaus, ibid. (1883) 16, [illegible]. O. Fischer und [illegible]rner, ibid. (1883) 16, 2904.

Hexamethyl-p-rosanilin:

$$C_{25}H_{31}N_3O = C(OH)\begin{cases} (1)\,C_6H_4\,(4)\,N(CH_3)_2 \\ (1)\,C_6H_4\,(4)\,N(CH_3)_2. \\ (1)\,C_6H_4\,(4)\,N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Von der letzteren Base wurden von Wichelhaus in einem von ihm untersuchten Methylviolett gegen 27 Proc. gefunden.

Bildung. Das Methylviolett entsteht durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Dimethylanilin. Im Grossen wird Kupferchlorid angewendet, resp. ein Gemenge aus Kupfernitrat oder Kupfersulfat mit Kochsalz. Von einigen wird bei der Oxydation auch noch chlorsaures Kalium hinzugefügt. Ph. Greiff[1]) beobachtete die Bildung von Methylviolett bei der Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin. Die Darstellung des Farbstoffs nach diesem Verfahren bildete den Gegenstand eines Patentes[2]), welches den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning ertheilt wurde. Ebenso wie das rohe Chloranil wirken nach Wichelhaus[3]) reines Trichlorchinon, Tetrachlorchinon oder Dichlornaphtochinon. Versetzt man eine Lösung von Dimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure mit Braunstein, so findet nach E. und O. Fischer[4]) schon bei 30 bis 40° die Bildung violetter Farbstoffe statt, die wohl mit Methylviolett identisch sind, während gleichzeitig Ameisensäurealdehyd auftritt. Auch bei den anderen oben genannten Bildungsweisen des Farbstoffs aus Dimethylanilin entsteht unzweifelhaft Ameisensäurealdehyd, welcher aus den Methylgruppen[5]) des Dimethylanilins stammt, während gleichzeitig Monomethylanilin gebildet wird. Aus diesem Aldehyd entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach Ameisensäure, resp. Kohlensäure[6]), welche sodann mit 3 Mol. Dimethylanilin zu Hexamethyl-p-rosanilin oder mit 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Monomethylanilin zu Pentamethyl-p-rosanilin zusammentritt.

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 1016. — [2]) D. R.-P. Nr. 8251 vom 24. Juni 1879. Zusatz D. R.-P. Nr. 11811 vom 12. November 1879; Ber. (1880) **13**, 212, 2100. — [3]) Ber. (1881) **14**, 1952; (1883) **16**, 2005, 3044; vergl. ibid. (1883) **16**, 709; (1884) **17**, 100. — [4]) Ibid. (1878) **11**, 2099. — [5]) Diäthylanilin liefert durch Oxydation keinen violetten Farbstoff. Hierauf gründeten A. Riche und Ch. Bardy [Ber. (1875) **8**, 697; Zeitschr. f. anal. Chem. 1878, 221] eine Methode, um Methylalkohol im gewöhnlichen Alkohol aufzufinden. Sie schlugen nämlich vor, das zu untersuchende Gemenge mit Jod und Phosphor in die Jodüre umzuwandeln, letztere mit Anilin zusammenzubringen und dann das Reactionsproduct mit Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand zehn Stunden bei 90° zu oxydiren. Bei Anwesenheit von Methylalkohol wird das Product beim Ausziehen mit Alkohol violett gefärbt. Aethylalkohol liefert eine röthliche Holzfarbe. Selbst 1 Proc. Methylalkohol soll nach dieser Methode noch nachweisbar sein. — [6]) E. und O. Fischer, Ber. (1878) **11**, 2099; O. Fischer und G. Körner, ibid. (1883) **16**, 2909.

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + 3\,O = 2\,H_2O + C_{19}H_{14}(CH_3)_5N_3O$$
(Dimethylanilin) (Pentamethyl-p-rosanilin)

$$3\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + CO_2 = H_2O + C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3O$$
(Dimethylanilin) (Hexamethyl-p-rosanilin)

Darstellung. Das Methylviolett wird durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfervitriol und Kochsalz bei Gegenwart von Phenol, in geschlossenen, eisernen Trommeln, welche mit Rührwerk versehen sind, hergestellt. O. Mühlhäuser[1]) empfiehlt dabei folgendes Verfahren. Zunächst werden 175 kg Salz und 10 kg fein gemahlener Kupfervitriol innig durch einander gerührt und sodann mit 8 kg Phenol und 2 kg Wasser versetzt. Nachdem das Gemenge gut durch einander gerührt ist, setzt man 20 kg Dimethylanilin hinzu, erhitzt die Mischung auf 55° und hält sie während acht Stunden auf dieser Temperatur. Das Reactionsproduct wird sodann mit Kalkmilch zusammengebracht, wobei Phenol und Salz in Lösung gehen, während die Violettbase, Kupferoxydhydrat und Gyps ausfallen. Letztere werden abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei alles Kupfer in Schwefelkupfer umgewandelt wird. Man filtrirt nochmals und löst sodann den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf. Dabei geht das Violett in Lösung, während das Schwefelkupfer ungelöst zurückbleibt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz niedergeschlagen und durch Umlösen und nochmaliges Aussalzen gereinigt.

Das Methylviolett ist leicht in Wasser oder Alkohol mit schön violetter Farbe löslich. Durch Kochsalz wird der Farbstoff aus wässeriger Lösung abgeschieden.

Wässerige Lösungen des Methylviolettes werden durch successiven Zusatz von Salzsäure zuerst blau, dann grün, schliesslich braungelb gefärbt. Wird eine so erhaltene braungelbe Lösung mit Wasser verdünnt, so färbt sie sich zunächst grün, dann blau und schliesslich violett.

Auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des Methylvioletts fällt die Farbbase in röthlichen Flocken aus; Natronlauge scheidet die Base als braunvioletten Niederschlag ab, während die Lösung beim Kochen farblos wird. Eine alkoholische Lösung des Methylvioletts wird auf Zusatz von Alkali entfärbt.

Zinnchlorür liefert mit einer wässerigen Lösung von Methylviolett in der Kälte einen blauvioletten Niederschlag, welcher beim Kochen heller wird. Dabei tritt Reduction der Farbbasen zu den entsprechenden Leukobasen ein. In ähnlicher Art wirkt Schwefelammonium.

Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und essigsaures Natron erzeugen aus den niederen Homologen des Hexamethyl-p-rosanilins, die im Methylviolett enthalten sind, Acetylverbindungen, welche grün gefärbte Lösungen geben. Das Hexamethyl-p-rosanilin bleibt

---

[1]) Dingl. (1887) 264. 37

bei diesen Reactionen unverändert. Man kann sich daher nach O. Fischer und G. Körner[1]) dieser Methode bedienen, um die Gegenwart von niederen Homologen des Hexamethyl-p-rosanilins im Methylviolett nachzuweisen. Zu diesem Zweck wird eine Probe des Methylvioletts mit etwas Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt und ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht. Eine grüne Umrandung des violetten Kernes zeigt an, dass das Violett niedere Homologe des Hexamethylvioletts enthält.

Durch Benzylchlorid und Alkali geht das Methylviolett in ein weit blaueres Violett, das sogenannte Benzylviolett (Violett 5B und Violett 6B) über. Das Hexamethyl-p-rosanilin bleibt auch bei dieser Reaction unverändert.

Lässt man Chlormethyl, Jodmethyl oder Salpetersäuremethyläther auf Methylviolett einwirken, so entsteht ein als Methylgrün bekannter Farbstoff.

Kaliumdichromat erzeugt in der wässerigen Lösung des Methylvioletts einen schmutzig violetten Niederschlag; Chlorkalk bewirkt in kurzer Zeit Entfärbung.

Eigenschaften der Farbbasen des Methylvioletts.

Näher bekannt ist nur die Farbbase[2]) des Hexamethyl-p-rosanilins: $C_{25}H_{31}N_3O$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn. Aus Aether krystallisirt er in Prismen, die bei 190° schmelzen. Bei der Reduction geht die Farbbase in das bei 173° schmelzende Hexamethyl-p-leukanilin über. Durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid wird die Base nicht angegriffen. Die Nüance des Farbstoffs ist blauer als die des gewöhnlichen Methylvioletts. Das salzsaure Salz der Base bildet mit Chlorzink ein in Nadeln oder flächenreichen, glänzenden Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Die Farbbase des Pentamethyl-p-rosanilins ist in reinem Zustande kaum bekannt. O. Fischer und G. Körner[3]) erhielten durch Oxydation des Pentamethyl-p-leukanilins (Schmelzp. 115 bis 116°) „ein prächtiges Violett, das in der Nüance etwa zwischen dem Tetra- und dem Hexamethylviolett steht“. Das Chlorzinkdoppelsalz dieses Farbstoffs wurde in Nadeln oder flächenreichen, glänzenden Prismen erhalten.

---

[1]) Ber. (1883) 16. 2905. — [2]) H. Wichelhaus, ibid. (1883) 16. 2006, 2044. (1886) 19. 107; O. Fischer und G. Körner, ibid. (1883) 16. 2909 (1884) 17. 100. — [3]) Ibid. (1883) 16, 2907.

Nach Wichelhaus[1]) liefert das rothbraune Pulver, welches beim Auskochen der Base des Methylvioletts mit Aether oder Ligroin nach dem Lösen des Hexamethyl-p-rosanilins zurückbleibt, durch Reduction eine in silbergrauen, bei 155° schmelzenden Prismen krystallisirende Leukobase.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf das als Methylviolett bezeichnete Gemenge von violetten Farbstoffen und die daraus zu erhaltende rohe Farbbase.

Letztere[2]) bildet im trockenen Zustande ein rothbraunes, in Wasser unlösliches, in Aether oder Ligroin theilweise (s. o.), in Alkohol besser lösliches Pulver.

Der Farbstoff, welcher als Methylviolett, Methylviolett B, Methylanilinviolett, Pariser Violett in den Handel kommt, ist das salzsaure Salz oder seltener das Chlorzinkdoppelsalz dieser Farbbase.

Das Chlorhydrat: $C_{24}H_{28}N_3Cl$, bildet meistens amorphe grünglänzende Stücke oder ein glänzendes Pulver. Das Chlorzinkdoppelsalz: $C_{24}H_{28}N_3Cl + ZnCl_2$, ist krystallinisch. Von anderen Salzen sind noch das jodwasserstoffsaure und das pikrinsaure bekannt.

Die Jodwasserstoffverbindung: $C_{24}H_{28}N_3J$, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln; das Pikrat ist wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol löslich und bildet bronzefarbene Nadeln.

Färben mit Methylviolett. 1 Thl. Farbstoff wird unter beständigem Umrühren in 50 bis 100 Thln. heissem, jedoch nicht kochendem Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Seide wird in reinem Seifenbade gefärbt, dann gespült und in einem mit wenig Weinsteinsäure oder besser mit Essigsäure angesäuertem Bade kalt avivirt. Wolle wird direct, ohne Zusatz von Säure, oder mit geringen Mengen Glaubersalz oder Bittersalz gefärbt. Baumwolle wird am besten mit Tannin oder Sumachabkochung und dann mit Brechweinstein gebeizt, gewaschen und dann ohne Säurezusatz in reinem Wasser gefärbt. Jute färbt sich direct. Leder wird entweder durch Bürsten oder Einlegen gefärbt. Der Druck mit Methylviolett geschieht wie mit Fuchsin.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 2007. — [2]) Ibid. (1873) 6, [illegible]

Krystallviolett

$$C_{25}H_{30}N_3Cl = C\begin{cases} \|1|C_6H_4|4|N(CH_3)_2 \\ |1|C_6H_4|4|N(CH_3)_2 \\ |1|C_6H_4|4|N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

$$\text{resp. } C\begin{cases} C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \\ [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \end{cases}.$$

Der auch als Violett 6 B in den Handel kommende Farbstoff ist das Chlorhydrat des Hexamethyl-p-rosanilins. Er entsteht nach A. Kern[1]) durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin und Oxydation der gebildeten Leukobase. H. Caro[2]) erhielt das Krystallviolett bei der directen Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink oder durch Zusammenbringen von Dimethylanilin mit Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid.

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 27032.

In 100 Liter verdünnte Schwefelsäure, enthaltend 20 kg Schwefelsäuremonohydrat, wird unter Umrühren so viel Tetramethyldiamidobenzhydrol in feuchtem Zustande kalt eingetragen, bis die anfangs grüne Lösung durch Neutralisation eine bläuliche Farbung annimmt. Dann setzt man 30 kg Dimethylanilin hinzu. Die durch diesen Zusatz intensiv blau gewordene Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen bei gewohnlicher Temperatur wieder grün, unter reichlicher Abscheidung der Leukobase. Zur vollständigen Beendigung der Condensation erwärmt man die Mischung noch drei Stunden im Wasserbad, setzt dann Natronlauge im Ueberschuss hinzu, treibt das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in verdünnter salzsaurer Lösung nach dem für die Darstellung des Bittermandelölgrüns aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan üblichen Verfahren liefert diese Leukobase ein Methylviolett, welches durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist.

2. Nach D. R.-P. Nr. 29943.

In 100 kg Dimethylanilin werden 18 bis 20 kg Chlorkohlenoxyd bei 20° C. eingeleitet, und nach 24stündigem Stehen fernere 50 kg Dimethylanilin und 30 kg gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° C. Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 kg eingeleitet und die Reaction durch sechsstündiges Erwärmen auf 50° C. zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt. Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylvioletts abscheiden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 27032. — [2]) D. R.-P. Nr. 26016, 27789, 29943, 29962.

3. Nach D. R.-P. Nr. 27789.

In einem emaillirten Rührkessel werden

10 kg fein gepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in
20 „ Dimethylanilin heiss gelöst, und in die kalt gerührte Mischung
6 „ Phosphorchlorür eingetragen.

Die Reaction tritt sofort ein. Die Mischung erwärmt sich und wird in Folge der Bildung des beschriebenen Zwischenproducts intensiv blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse, und unter lebhafter, durch äussere Abkühlung zu mässigender Wärmeentwickelung erstarrt dieselbe zu einem metallisch grünen Krystallbrei von Methylviolett. Nach mehrstündigem Stehen wird das Product in heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestillirt. Die rückständige Farbstoffbase wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und in der zur Bildung ihres neutralen Chlorhydrats genau erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure heiss gelöst. Aus der von etwa unangegriffenem Keton heiss abfiltrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Kochsalzlösung das Methylviolett in amorpher, während des Erkaltens krystallinisch werdender Form ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird der Farbstoff vollends gereinigt und in Gestalt grosser, gut ausgebildeter Krystalle erhalten. Derselbe färbt ein bläuliches Violett von der Nüance des im Handel befindlichen benzylirten Methylvioletts 5 B.

Bei Anwendung von Ersatzmitteln des Phosphorchlorürs kann man folgendermaassen verfahren:

In eine Mischung von

25 kg Dimethylanilin mit
10 „ Phosphoroxychlorid werden
10 „ fein gepulvertes Tetramethyldiamidobenzophenon unter Umrühren nach und nach eingetragen.

Die Farbstoffbildung erfolgt unter den beschriebenen Erscheinungen. Der Reactionsverlauf ist weniger energisch als bei Anwendung des Phosphorchlorürs und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Die Aufarbeitung ist die angegebene.

Ersetzt man das Phosphorchlorür durch gasförmiges Chlorkohlenoxyd, so empfiehlt sich die Anwendung indifferenter Lösungs- oder Vertheilungsmittel, weil die Mischung sonst leicht erstarrt, ehe die erforderliche Gasmenge eingeleitet ist.

Beispiel:

10 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit
25 „ Dimethylanilin gemischt und
4 „ Chlorkohlenoxyd, gelöst in der zwei- und dreifachen Menge Toluol, unter Umrühren zugesetzt.

Aus der schliesslich krystallinisch erstarrten Schmelze wird zunächst das Toluol mit Wasserdämpfen abdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin von der Farbstoffbase durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt.

Der Farbstoff krystallisirt [1]) entweder wasserfrei in canthariden-glänzenden Krystallen oder mit 8 Mol. Krystallwasser in bronze-

[1]) Ber. (1885) 18, 767, 1270.

glänzenden Nadeln. In Wasser und Alkohol ist er mit violetter Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung erst blau, dann bei weiterem Zusatz grün, schliesslich gelb. Natronlauge fällt aus der wässerigen Lösung einen violetten Niederschlag (Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol). In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Krystallviolett mit gelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blau, schliesslich violett.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid wird der Farbstoff in alkoholischer Lösung nicht verändert.

Das in analoger Weise aus Diäthylanilin dargestellte

Aethylviolett: $C \begin{cases} C_6H_4{=}N(C_2H_5)_2Cl \\ [C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 \end{cases}$

bildet ein grünes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht mit veilchenblauer Farbe löslich ist. Es färbt noch bläulicher als das Krystallviolett.

Wird das Methylviolett in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid und Alkali behandelt, so entsteht unter Eintritt von Benzylresten das Benzylviolett (Pariser Violett 6 B, 7 B, Methylviolett 6 B, 7 B, Violett 5 B, 6 B, 7 B).

Darstellung. 200 Thle. Methylviolett und 200 Thle. Alkohol werden in einem mit Rückflusskühler versehenen eisernen Kessel sechs bis acht Stunden auf 80° mit 100 Thln. Benzylchlorid und so viel Soda erwärmt, als hinreichend ist, um das Gemenge alkalisch zu halten. Nach beendigter Einwirkung wird mit Salzsäure neutralisirt, das Product mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Hierbei bleiben harzige Substanzen zurück, während das Chlorhydrat des Benzylvioletts in Lösung geht. Aus dem Filtrat wird es mit Kochsalz abgeschieden. — Um blauere Nüance zu erhalten, wendet man mehr Benzylchlorid an und erhitzt auf 80 bis 100°.

Hofmann's Violett (Salze der Methyl- und Aethylderivate des Tri-p-amidodiphenyltolylcarbinols):

$$C(OH) \begin{cases} C_6H_4 . NH . CH_3 \\ C_6H_4 . NH . CH_3 \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH . CH_3 \end{cases} \end{cases} \quad \text{und} \quad C(OH) \begin{cases} C_6H_4 . NH . C_2H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_2H_5 \\ C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH . C_2H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Die Salze einiger Methyl- und Aethylderivate des Rosanilins bilden die Hauptbestandtheile derjenigen violetten Farbstoffe, welche unter den Marken Hofmann's Violett, Dahlia (bläuliche Nüance), Primula (röthliche Nüance), Jodviolett etc. in den Handel kommen.

Diese Farbstoffe werden heute nur noch in beschränktem Maasse dargestellt, da sie durch das wohlfeilere Methylviolett zum Theil verdrängt sind.

Die jodwasserstoffsauren Salze (Jodviolett) entstehen durch Erhitzen von Rosanilin oder Fuchsin mit Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler oder in Autoclaven. Gewöhnlich wird Aetznatron bei der Reaction zugesetzt. Ohne diesen Zusatz soll aber ein schöneres Violett erhalten werden. Je nach der Nüance, welche erzeugt werden soll, wird die Menge des Jodürs bemessen und zwar werden mit einer grösseren Menge desselben bläulichere Nüancen, mit weniger Jodür röthlichere Töne erhalten. Die Nüance richtet sich ausserdem nach der Art des Jodürs, da die Methylverbindung ein röthlicheres Violett als die Aethylverbindung liefert. Durch Jodmethyl oder Jodäthyl können höchstens drei Methylgruppen oder Aethylgruppen in das Rosanilin eingeführt werden, so dass also den beiden Arten von Jodviolett folgende Formeln zukommen:

Jodviolett mit Jodmethyl: $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_3J$,
" " Jodäthyl: $C_{20}H_{16}N_3(C_2H_5)_3J$.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen jodwasserstoffsauren Salze, welche als grünglänzende, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle in den Handel kamen, waren in Wasser unlöslich, aber in Alkohol mit violetter Farbe löslich.

Um die in Wasser unlöslichen Violette in lösliche überzuführen, wird 1 Thl. des Jodhydrates in 3 Thln. Alkohol gelöst, mit 1/4 Thl. Natronhydrat versetzt und in Wasser gegossen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, in dem sechsten Theil seines Gewichtes Salzsäure aufgelöst und die Lösung zur Trockne abgedampft.

Auf diese Weise wird ein in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz des Trimethylrosanilins resp. Triäthylrosanilins erhalten, welches in trockenem Zustande eine grünglänzende Masse bildet.

An Stelle des Jodalkyls werden auch Chlormethyl und Bromäthyl verwendet.

Darstellung. 1. Trimethyltri-p-amidophenyltolylcarbinol.

a)[1] 1 Thl. . . . . Rosanilin,
1 " . . . . Jodmethyl,
1 " . . . . Natronhydrat und
10 Thle. . . . . Alkohol

werden in einer Kupferblase mit Rückflusskühler mittelst Dampf erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird der Alkohol und das unveränderte Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, in Essigsäure oder Salzsäure gelöst und die Lösung abgedampft.

---

[1]) Fay: Grundriss etc., S. 551.

b) Dahlia B[1].

10 kg	. . . .	Rosanilin
10 „	. . . .	Jodmethyl und
5 „	. . . .	Holzgeist

werden zwei bis zweieinhalb Stunden in einem Autoclaven erhitzt; die Ausbeute beträgt 110 bis 130 Proc.

c) Dahlia 4 B[2].

10 kg	. . . .	Rosanilin.
15 „	. . . .	Jodmethyl und
5 „	. . . .	Holzgeist

werden sechs bis sieben Stunden im Autoclaven erhitzt. Ausbeute 50 bis 70 Proc.

d) 60 kg	. . . .	Rosanilin[3].
20 „	. . . .	Jodmethyl.
10 „	. . . .	Aetznatron und
100 l	. . . .	Holzgeist

werden mehrere Stunden in einem Autoclaven, welcher sich in einem Wasserbade befindet, erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Jodmethyl und der Holzgeist abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und liefert beim Behandeln mit Salzsäure ein in Wasser lösliches Violett (Patentviolett).

2. Triäthyl-tri-p-amidodiphenyltolylcarbinol.

a) Primula, röthlich[4].

20 kg	. . . .	Fuchsin,
10 „	. . . .	Jodäthyl und
10 „	. . . .	Holzgeist

werden drei Stunden in einem Autoclaven, der sich in einem Wasserbade befindet, erhitzt. Nach beendigter Operation destillirt man das Jodäthyl ab und kocht den Farbstoff mit Wasser aus. Die Ausbeute beträgt 20 kg Violett.

b) Primula, bläulich[5].

20 kg	. . . .	Fuchsin,
12 „	. . . .	Jodäthyl und
12 „	. . . .	Holzgeist

werden wie oben verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 20 kg Violett.

Methylgrün[6]:

$$C_{26}H_{33}N_3Cl_4Zn = C\begin{cases} (1)\,C_6H_4\,(4)\,N(CH_3)_2 \\ (1)\,C_6H_4\,(4)\,N(CH_3)_2CH_3Cl \\ (1)\,C_6H_4\,(4)\,N(CH_3)_2.Cl + ZnCl_2 \end{cases}.$$

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) Privatmittheilung. — [4]) Privatmittheilung. — [5]) Privatmittheilung. — [6]) Hofmann, Ber. (1873) 6, 363.

Constitution des Chlorids nach Nietzki:

$$C\begin{cases} C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_3Cl \end{cases}.$$

Der Farbstoff wird durch Einwirkung von Chlormethyl auf Methylviolettbase in alkoholischer Lösung, welche durch allmählichen Zusatz von Natronlauge neutral gehalten wird, im Autoclaven (Druck bis ca. 5 Atm.) bei ca. 95° dargestellt und nach Abscheidung etwa unveränderten Violetts durch Alkali mit Chlorzink und Kochsalz abgeschieden.

Das Methylgrün oder Lichtgrün (auch Parisergrün, vert étincelle oder Grünpulver genannt) bildet in krystallisirtem Zustande goldglänzende, grüne, in Wasser leicht lösliche, in Amylalkohol fast unlösliche Blättchen. Setzt man Alkali zu einer verdünnten, wässerigen Lösung des Farbstoffs, so tritt Entfärbung der Lösung ein; aus letzterer wird nichts abgeschieden. Aus concentrirten Lösungen fällt eine harzige, bräunlich gefärbte Base, welche das Chlormethylat des Pentamethyltriamidotriphenylcarbinols ist. Hieraus wird das Chloratom durch Silberoxyd entfernt, wobei die eigentliche Base des Methylgrüns entsteht. Ein mit Methylgrün getränktes Fliesspapier wird nach dem Trocknen und stärkeren Erhitzen unter Bildung von Krystallviolett violett (Unterschied von Malachitgrün).

Es dient besonders zum Färben von Seide, welche im Bastseifenbade gefärbt wird.

Lässt man Bromäthyl auf Methylviolett einwirken, so entsteht das dem Methylgrün sehr ähnliche Aethylgrün.

Echtgrün [By]:

$$C_{37}H_{37}N_3O_7S_2Na_2 = HO{-}C\begin{cases} [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ [1]C_6H_4[4]N\begin{cases} CH_2{-}C_6H_4{-}SO_3Na' \\ CH_2{-}C_6H_4{-}SO_3Na \end{cases} \end{cases}$$

das Natronsalz der Tetramethyldibenzylpseudorosanilindisulfosäure (1885 von H. Hassenkamp entdeckt) ist ein Derivat des Di-p-amido-m-amido-triphenylcarbinols. Es wird nach dem D. R.-P. Nr. 37067 in der Weise erhalten, dass man zunächst m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin condensirt, das Condensationsproduct reducirt, benzylirt und schliesslich sulfurirt.

Der ein dunkelblaugrünes, krystallinisches Pulver bildende Farbstoff löst sich mit grünlichblauer Farbe in Wasser. Salzsäure färbt die wässerige Lösung gelb, Natronlauge bewirkt Entfärbung. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung fast farblos, bei

grosser Verdünnung grünblau. Wolle und Seide wird in saurem Bade durch das Echtgrün grün gefärbt.

Der Farbstoff egalisirt sehr gut und lässt sich mit anderen Säurefarbstoffen zu Mischfarben combiniren.

Säureviolett.

Das gewöhnliche Methylviolett giebt bei der Sulfuration kein brauchbares, Wolle in saurem Bade färbendes Violett und verhält sich demnach so wie das Bittermandelölgrün resp. Brillantgrün, welche ebenfalls bei der Sulfuration kein brauchbares Säuregrün liefern. In analoger Weise, wie man aber bei letzteren Farbstoffen durch Einführung von Benzylgruppen zu einem gewünschten Resultate gelangt, wird auch bei dem Violett verfahren. Die Darstellung der bläulichen, dem Methylviolett an Nüance nahestehenden Säureviolette ist demnach an Benzylgruppen enthaltende Ausgangsmaterialien gebunden. Rothe Säureviolette hingegen werden direct durch Sulfuration von rothvioletten Farbstoffen der Fuchsinreihe erhalten.

Als Beispiele für die letzteren sind hier Rothviolett 4 RS und Rothviolett 5 RS angeführt.

Rothviolett 4 RS [B]:

$$C_{22}H_{20}N_3O_9S_3Na_3 = C \begin{cases} [1]\,C_6H_2 \begin{cases} [3]\,CH_3 \\ [4]=NH_2 \\ SO_3- \end{cases} \\ [1]\,C_6H_3 \begin{cases} [4]\,NH(CH)_3, \\ SO_3Na \end{cases} \\ [1]\,C_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ NH(CH_3) \end{cases} \end{cases}$$

ist das Natronsalz der Dimethylrosanilintrisulfosäure. Der von H. Caro erfundene Farbstoff wird nach dem Patent Nr. 2096 durch Behandeln von Dimethylrosanilin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Er bildet ein rothviolettes, in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe lösliches Pulver. Salzsäure verursacht in der wässerigen Lösung keine Veränderung. Natronlauge bewirkt beim Erwärmen in der wässerigen Lösung eine schwach röthlichgelbe Färbung. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine fuchsinrothe Färbung.

Das Rothviolett 4 RS färbt Wolle in saurem Bade etwas bläulicher als Fuchsin S.

Rothviolett 5RS [B] ist wohl wesentlich:

$$C_{22}H_{20}N_3O_9S_3Na_2 = C \begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases} SO_3Na \\ NH.C_2H_5 \end{cases} \\ =C_6H_2\begin{cases} SO_3 — \\ =NH_2 \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} SO_3Na \\ NH_2 \end{cases} \end{array}.$$

Der nach dem Patent Nr. 2096 hergestellte Farbstoff wird durch Behandeln von Aethylrosanilin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Er bildet braunviolette, metallisch glänzende Stücke, welche in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Salzsäure verändert die wässerige Lösung nicht, Natronlauge färbt sie schwach braungelb. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Das Rothviolett 5RS färbt Wolle in saurem Bade bläulichroth.

Formylviolett S4B [C].

Als Beispiel für ein bläuliches Säureviolett möge hier das Formylviolett S4B, [C][1]) angeführt sein. Dieser auch unter den Handelsnamen Säureviolett 6B, [G][2]), Säureviolett 4B extra [By] in den Handel kommende Farbstoff wird dargestellt, indem man die aus Formaldehyd und Aethylbenzylanilinsulfosäure erhaltene Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure:

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \cdot N \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2 . C_6H_4 . SO_3H \end{cases} \\ \diagdown C_6H_4 \cdot N \begin{cases} CH_2 . C_6H_4 . SO_3H \\ C_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

mit Diäthylanilin durch Chromsäure zusammenoxydirt.

Der Farbstoff bildet ein blauviolettes, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver; die Lösung wird durch Salzsäure zuerst blau mit blauem Niederschlag, dann grün, schliesslich braungelb.

d) Phenyl- und Tolylderivate der Rosaniline.

Beim Erhitzen von Anilin oder Toluidin mit Rosanilinen (bei Gegenwart von Essigsäure oder Benzoësäure) entstehen zunächst violette Farbstoffe (Mono- und Diphenyl- resp. Tolylrosaniline),

---

[1]) D. R.-P. Nr. 64 [illegible]. — [2]) D. R. P. Nr. [illegible].

welche bei weiterer Einwirkung des Anilins resp. Toluidins in blaue Farbstoffe übergehen.

Die direct erhaltenen Substanzen sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und werden daher als Spritviolett, resp. Spritblau bezeichnet. Durch Umwandlung in Sulfosäuren entstehen in Wasser lösliche Farbstoffe.

Geschichte. Die Einwirkung des Anilins auf Rosanilinsalze (essigsaures, oxalsaures, salzsaures, arsensaures Rosanilin) wurde zuerst 1860 von Ch. Girard und G. de Laire[1]) in dem Laboratorium von Pelouze studirt und dabei beobachtet, dass beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen der genannten Substanzen auf ca. 160° violette und blaue Farbstoffe gebildet werden. Die Entdecker liessen sich das Verfahren in Frankreich[2]) und England[3]) patentiren. Etwas später wurden von Persoz, de Luynes und Salvétat[4]) durch dreissigstündiges Erhitzen von 16 Thln. Anilin mit 8 Thln. wasserfreiem Zinnchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180° statt Roth oder Violett ein sehr intensives und reines Blau erhalten.

Renard frères und Franc in Lyon und Simpson, Moule und Nicholson in London stellten die Farbstoffe zuerst im Grossen dar. Von Verbesserungen der Methode sind die folgenden bemerkenswerth. Monnet und Dury (Pat. vom Mai 1862) wendeten 1 Thl. Rosanilin, 1 Thl. concentrirte Essigsäure und 3 Thle. Anilin an und erhitzten das Gemenge drei Stunden auf 160 bis 170°. Dasselbe Verfahren liess sich Nicholson für England (Engl. Pat. vom 24. Juni 1862) patentiren. Gilbee[5]) (Engl. Pat. vom 3. Juli 1862) erhitzte 1 Thl. Rosanilin mit 5 Thln. essigsaurem Anilin bis zur Blaubildung. Durch Auflösen des Reactionsproductes in concentrirter Schwefelsäure erhielt er wasserlösliche Farbstoffe. A. Price[6]) (Engl. Pat. vom 10. Dec. 1862) bereitete ein Anilinblau durch Erhitzen eines Anilinsalzes (3 Thle.) einer organischen Säure (Essigsäure, Baldriansäure, Milchsäure, Benzoësäure, Weinsäure oder Oxalsäure) mit Fuchsin (1 Thl.) auf 150 bis 190°. Von anderen organischen Säuren wurden für die Blaubildung Oelsäure (Williams) und Stearinsäure (Watson) vorgeschlagen. Bolley empfahl besonders die in der Technik jetzt auch zu diesem Zwecke benutzte Benzoësäure. Wanklyn liess sich dieses Verfahren in England im November 1862 patentiren. Schlumberger[7]) nahm ein Patent auf die Anwendung der Essigsäure zur Blaudarstellung (Engl. Pat.

[1]) Dingl. (1861) **162**, 297. — [2]) Franz. Pat. vom 2. Januar 1861. — [3]) Engl. Pat. vom 12. Januar 1861. — [4]) Compt. rend. (1861) **52**, 450. 700. Jahresb. 1860, S. 734; 1861, S. 948. — [5]) Dingl. (1862) **168**, 141. — [6]) Ibid. (1863) **170**, 219. — [7]) Ibid. (1864) **172**, 367.

vom 14. Januar 1863). Passavant[1]) in Brandfort wandte zur Bereitung seines Bleu de nuit Fuchsin (4 Thle.), Anilin (8 Thle.) und essigsaures Natrium (2 Thle.) an und erhitzte das Gemisch vier Stunden auf 250°. Levinstein stellte erst durch Erhitzen von 1 Thl. Fuchsin mit 3 Thln. Anilin auf 180° Violett und aus diesem durch Erhitzen mit 1/2 Thl. essigsaurem Kalium auf 190° Blau dar.

Die wissenschaftliche Untersuchung des Anilinblaus wurde von A. W. Hofmann[2]) ausgeführt. Derselbe wies nach, dass bei der Einwirkung von Anilin (oder Toluidin) auf Rosanilin je nach den angewendeten Mengenverhältnissen, der Zeitdauer und der Temperatur unter Entweichen von Ammoniak — welches auch in den Fabriken beobachtet worden war — ein bis drei Wasserstoffatome des Rosanilins durch Phenyl- (resp. Tolyl-) Gruppen ersetzt werden können und so Mono-, Di- und Triphenylrosaniline (Mono-, Di- und Tritolylrosaniline) entstehen:

$$\underset{\text{(Rosanilin)}}{C_{20}H_{21}N_3O} + \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} = NH_3 + \underset{\text{(Phenylrosanilin)}}{C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O},$$

$$\underset{\text{(Rosanilin)}}{C_{20}H_{21}N_3O} + \underset{\text{(Anilin)}}{2\,C_6H_5.NH_2} = 2\,NH_3 + \underset{\text{(Diphenylrosanilin)}}{C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O},$$

$$\underset{\text{(Rosanilin)}}{C_{20}H_{21}N_3O} + \underset{\text{(Anilin)}}{3\,C_6H_5.NH_2} = 3\,NH_3 + \underset{\text{(Triphenylrosanilin)}}{C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3O},$$

$$\underset{\text{(Rosanilin)}}{C_{20}H_{21}N_3O} + \underset{\text{(Toluidin)}}{3\,C_6H_4(CH_3)NH_2} = 3\,NH_3 + \underset{\text{(Tritolylrosanilin)}}{C_{20}H_{18}(C_6H_4.CH_3)_3N_3O}.$$

Diese Auffassung von der Constitution des Anilinblaus und Toluidinblaus wurde durch das Verhalten dieser Körper bei der trocknen Destillation bestätigt, indem hierbei Diphenylamin resp. Phenyltolylamin erhalten wurden.

Nach der Aufklärung der Constitution des Rosanilins musste man die verschiedenen Arten der von A. W. Hofmann untersuchten phenylirten und tolylirten Rosaniline als Derivate des Diphenyltolylcarbinols auffassen und erhielt demnach folgende Formeln:

Monophenylrosanilin:

$$C(OH)\left|\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C(OH)\left|\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5, \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}\right.$$

---

[1]) Artus' Vierteljahrsschr. f. Chemie etc., 1864, S. 116. — [2]) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 437; Dingl. (1863) 170, 58; Monit. scientif. 1864, S. 484; Bull. soc. chim. 1864, S. 624; Jahresb. f. 1864, S. 417; Ann. (1864) 132, 160; Journ. pr. Ch. (1864) 93, 208.

Diphenylrosanilin:

$$C(OH)\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_5 \\ C_6H_4NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases} \text{oder } C(OH)\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5. \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

$$\text{Triphenylrosanilin: } C(OH)\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{cases}.$$

$$\text{Tritolylrosanilin: } C(OH)\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH.C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_4.NH.C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_4.NH.C_6H_4.CH_3 \end{cases}.$$

Die Salze und zwar vorzugsweise die salzsauren Salze der genannten Basen, welche aus letzteren und Säuren unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstehen, bilden die eigentlichen (spritlöslichen) Farbstoffe. Da nun aber das technische Fuchsin, welches zu der Darstellung derselben dient, ein Gemenge von Rosanilin und p-Rosanilin ist, so ergiebt sich daraus, dass bei der Phenylirung oder Tolylirung desselben auch Phenyl- resp. Tolylderivate des p-Rosanilins gebildet werden müssen.

Das technische spirituslösliche Anilinblau (Chlorhydrat) ist demnach ein Gemenge der salzsauren Salze des Triphenyl-p-rosanilins und des Triphenylrosanilins.

Salzsaures Triphenyl-p-rosanilin:

$$C_{37}H_{30}N_3Cl = C\begin{cases} [1]C_6H_4[4]{=}N.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4[4]NH.C_6H_5.HCl \end{cases}.$$

Salzsaures Triphenyl-rosanilin:

$$C_{38}H_{32}N_3Cl = C\begin{cases} [1]C_6H_4\ [4]{=}N.C_6H_5 \\ [1]C_6H_4\ [4]NH.C_6H_5 \\ [1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH.C_6H_5.HCl \\ CH_3\end{cases} \end{cases}.$$

Der letztere Farbstoff bildet den Hauptbestandtheil des aus gewöhnlichem Fuchsin gebildeten Spritblaus.

Aus dem Bestreben — analog wie bei dem Methylviolett —, die Anwendung des Fuchsins zu umgehen und das Blau direct herzustellen, ging das eine Zeit lang fabricirte, jetzt durch Triphenyl-p-rosanilinblau ersetzte Diphenylaminblau hervor, welches durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure entsteht.

Bildung. Die Beschaffenheit des Anilinöls und des Rosanilins, die Art der organischen Säure, die Mengenverhältnisse, die Höhe der Temperatur und die Dauer der Operation sind für die Nüance und die Ausbeute an Farbstoff von der grössten Bedeutung. Welche

Rolle die hinzugesetzte organische Säure bei der Blaubildung spielt, ist bis jetzt noch nicht erkannt worden. In Vorschlag sind Essigsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Naphtoësäure und deren Salze gekommen. Im Grossen wird nur Benzoësäure oder Essigsäure resp. essigsaures Natrium benutzt. Dicarbonsäuren sind nicht zu verwenden. Die Säure wird nach beendigter Reaction unverändert wieder gewonnen. Die Menge der anzuwendenden Säure muss experimentell festgestellt werden. Sie steht in keinem Verhältniss zu der Zusammensetzung des Anilins und Rosanilins. Von Eisessig oder essigsaurem Natrium braucht man, wohl der Flüchtigkeit der Essigsäure wegen, mehr als die moleculare Menge.

Das reinste grünlichste Blau wird durch Erhitzen einer Rosanilinbase mit einem grossen Ueberschuss von reinstem Anilin (10 bis 20 Thln.) und reinster Benzoësäure erhalten. Das beste Blau giebt die aus Hippursäure dargestellte Harnbenzoësäure, welche aber heute wohl kaum mehr angewendet wird, weil dieselbe weit theurer ist als die aus den Abfällen von der Darstellung des Chlorbenzyls, Benzaldehyds oder Benzotrichlorids gewonnene, stets etwas chlorhaltige Benzoësäure. Das erhaltene Anilinblau ist dann reines Triphenylrosanilin. Wird die Menge des Anilins bei der Blauschmelze verringert, die Schmelze in kürzerer Zeit gemacht, die Rosanilinbase durch Fuchsin oder die Benzoësäure durch Essigsäure ersetzt, so entstehen röthere Nüancen von Anilinblau, blauviolette oder violette Farbstoffe, welche ausser Triphenylrosanilin noch Monophenylrosanilin und Diphenylrosanilin enthalten oder gar ausschliesslich aus einem oder einem Gemenge dieser beiden Farbstoffe bestehen.

Blaue Farbstoffe, welche den genannten drei Phenylderivaten des Rosanilins homolog sind, erhält man durch Einwirkung von Toluidinen oder einem Gemenge von Toluidin und Anilin auf Rosanilin [1]. Auch β-Naphtylamin liefert mit Rosanilin und Benzoësäure einen blauen Farbstoff, während aus α-Naphtylamin ein Violett gebildet wird.

Nach Nolting und Collin kann man die Blaubildung auch in einer Losung von Naphtalin vornehmen, jedoch bietet diese Methode keine technischen Vortheile.

Reginaviolett (Phenylviolett).

Unter den Namen Bleu de Paris, Bleu de Lyon, Phenylviolett (violet phenylique), Violet impérial rouge, Violet

[1] Ber. (1884) 17, 158.

impérial bleu wurden seit September 1861 von der französischen Fabrik La Fuchsine, dann später von Simpson, Maule und Nicholson und anderen Fabriken Farbstoffe in den Handel gebracht, welche wesentlich aus Monophenyl- und Diphenylderivaten, des Rosanilins bestanden. Das Violet impérial rouge enthielt mehr Monophenylrosanilin: $C_{26}H_{25}N_3O$ (freie Base), das Violet impérial bleu mehr Diphenylrosanilin: $C_{32}H_{29}N_3O$ (freie Base). Diese Substanzen wurden durch Erhitzen von Anilin mit Fuchsin oder durch kurzes Erhitzen von wenig Anilin mit Rosanilin und Essigsäure dargestellt. Sie geben wenig lebhaftere Färbungen als das Methylviolett, sind aber echter und namentlich widerstandsfähiger gegen Walke. Sie werden heute nur wenig angewendet. Ein zu dieser Classe gehöriger Farbstoff ist das hier beschriebene, noch im Handel vorkommende Reginaviolett (Regina purple) von Brooke, Simpson und Spiller.

Es wird durch Einwirkung der Echappés des Arsensäurefuchsinverfahrens auf ein Gemenge von Fuchsinbase und Essigsäure bei ca. 120° dargestellt und besteht demnach wohl grösstentheils aus dem Acetat des Monophenyl- und Mono-o-tolylrosanilins, gemengt mit den entsprechenden Derivaten des p-Rosanilins.

Der Farbstoff bildet ein grünes, in Wasser leicht mit rothvioletter Farbe lösliches Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht eine braune Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser blau wird. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit brauner Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine braune Lösung. Erwärmt man den Farbstoff in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure mit etwas Alkohol, so tritt der Geruch nach Essigäther auf. Er findet beschränkte Anwendung in der Wollfärberei. Wolle wird durch denselben direct violett gefärbt.

Von der Faser wird der Farbstoff durch Alkohol abgezogen. Ammoniak entfärbt die gefärbte Wolle.

Anilinblau.

Durch vollständiges Phenyliren von p-Rosanilin und Rosanilin werden zunächst in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche blaue Farbstoffe (Spritblau) dargestellt, welche durch Einführung von ein bis drei Sulfogruppen und Ueberführung in die Natronsalze in Wasser löslich gemacht werden. Die schönsten blauen Töne werden mit dem p-Rosanilinfarbstoff erhalten.

Anilinblau, spritlöslich:

$$C_{38}H_{32}N_3Cl = C \begin{cases} C_6H_3 \begin{cases} NH . C_6H_5 . HCl \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 = N . C_6H_5 \end{cases}$$

Der auch unter den Namen Gentianablau 6 B [A], Spritblau [B], [By], [L], [Br, S], [KB], [CR], [RD], [D], Opalblau [C], Bleu lumière [P] etc. in den Handel kommende Farbstoff bildet ein Gemenge der Chlorhydrate, Sulfate oder Acetate des Triphenylrosanilins und Triphenylpararosanilins, worunter die Salze des Triphenylrosanilins den Hauptbestandtheil ausmachen.

Darstellung. Bei der Darstellung des spritlöslichen Anilinblaus, welches das Ausgangsmaterial für Alkaliblau und Wasserblau bildet, ist zu berücksichtigen, dass das reinste Blau (Triphenylrosanilin) nur durch genügend langes Verschmelzen von reiner Fuchsinbase mit Benzoësäure und einem grossen Ueberschuss von reinem Anilin erhalten werden kann. Bei kürzerem Erhitzen, Anwendung von Fuchsin und essigsaurem Natron, orthotoluidinhaltigem Anilin, wenig Anilin entstehen rothstichige Blaus, welche bei der Sulfuration rothstichige wasserlösliche Farbstoffe liefern. Früher, als man mit weniger Anilin und weniger reinen Materialien arbeitete, wurden die erhaltenen directen Blaus durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Als Beispiel für die fabrikmässige Herstellung möge folgendes dienen[1].

Für einen Ansatz von

25 kg	Rosanilin,
250 „	Anilin,
3 „	Benzoësäure

wendet man einen Schmelzkessel von 500 Liter Inhalt an, welcher aus Gusseisen besteht; er wird entweder in einem Oelbade oder durch directes Feuer geheizt. Im letzteren Falle ist er mit einem bis zu $^1/_3$ der Höhe reichenden Schutzmantel aus 5 mm starkem Eisenblech umgeben. Auf den Kessel wird ein passender Deckel aufgesetzt, mit Hanf und Mennige oder durch Gummiring gedichtet und endlich mit Schrauben befestigt. In der Mitte des Deckels ist eine Stopfbüchse angebracht, durch welche ein Rührer bis auf die tiefste Stelle des Kessels herabgeht. Der Deckel enthält ausserdem Oeffnungen für ein Thermometer und Probeentnahme, ferner für ein Rohr, das zu einer Kühlschlange führt, und zwei andere Oeffnungen, von denen die eine mit einer Druckpumpe in Verbindung steht; durch die andere reicht ein Rohr bis auf den Boden des Kessels. Durch dasselbe wird die fertige Schmelze in die Fällungsgefässe gedrückt. Bei grösseren Kesseln empfiehlt es sich, in dem Deckel noch ein Mannloch anzubringen. Ferner ist die Abdruckröhre, welche zu der Compressionspumpe führt, mit einem Manometer zu versehen. Für kleineren Betrieb kann man vom Rührer mit Dampfkraft und vom Hinüberdrücken durch Luftdruck absehen.

Der Verlauf der Operation ist folgender. Man bringt das Anilin, Rosanilin und $^1/_3$ oder $^2/_3$ der Benzoësäure in den Kessel und erhitzt unter beständigem Umrühren auf 180°. Sobald diese Temperatur erreicht ist, trägt

---

[1]) Vergl. besonders Dingl. (1878) 230, 162, 241, 342.

man nach und nach den Rest der Benzoësäure ein, worauf kräftiges Aufsieden und stärkere Ammoniakentwickelung erfolgt. Das übergehende Anilin und Ammoniakwasser wird durch eine Kühlschlange abgeleitet. Das erstere wird bei späteren Operationen wieder verwendet, das Ammoniakwasser giebt man meistens verloren. Der Process dauert, wenn man die oben angegebenen Mengenverhältnisse anwendet, acht bis neun Stunden. Durch Herausnehmen von Proben und Vergleichen derselben unter einander oder mit einer Probe früherer Darstellung von bekanntem Gehalt in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung ermittelt man, ob die gewünschte Farbe schon erreicht ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch während der Abkühlung der Blaubildungsprocess noch fortschreitet. Die herausgenommene Probe wird auf einen Porcellanteller oder eine Glasscheibe gebracht und mit Alkohol und Essigsäure behandelt oder in Alkohol gelöst auf Fliesspapier gebracht.

Ist die gewünschte Nüance gebildet, so entfernt man das Feuer und lässt den Kessel erkalten. Mittlerweile wird die Quantität des übergegangenen Anilins festgestellt und danach berechnet, wie viel Salzsäure (32 Proc.) zum Neutralisiren des unverbundenen Anilins und Abscheidung des Blaus als salzsaures Salz nothwendig ist. Man rührt auch während des Abkühlens das Gemisch, um das Zusammenballen desselben zu verhindern, und drückt dann die noch warme Lösung von Anilinblau in Anilin mit Hülfe der Compressionspumpe in die Fällungsbütte über. Zur Fällung des Anilinblaus wird die gebildete anilinhaltige Schmelze mit Salzsäure zusammengebracht, wobei unverändertes Rosanilin, salzsaures Anilin und Benzoësäure in Lösung gehen, während das salzsaure Triphenylrosanilin abgeschieden wird. Man lässt die Schmelze in feinem Strahle unter beständigem Umrühren in die mit Salzsäure beschickte Fällungsbütte einfliessen und darauf durch das Filtertuch laufen. Es ist empfehlenswerth, das Filtriren durch Saugen mittelst einer Luftpumpe zu beschleunigen. Das auf dem Filtertuch bleibende Blau bildet, wenn die Fällung gelungen ist, einen äusserst feinkörnigen Schlamm, welcher zunächst von der Mutterlauge durch eine hydraulische Presse befreit, dann wieder in der Fällungsbütte mit Salzsäure digerirt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und so lange ausgewaschen wird, bis von Salzsäure und Anilin im Filtrate nichts mehr nachweisbar ist. Der Rückstand wird schliesslich auf Trockenbleche vertheilt und bei 60° getrocknet, wobei man ihn als braungrünliches, staubiges Pulver erhält.

Die Filtrate und Waschwässer scheiden beim Erkalten noch etwas Blau (Rückstandblau) und die Benzoësäure ab, welche entfernt und leicht von einander getrennt werden können. Das Filtrat liefert mit Kalk und Destillation mit Wasserdampf das unverändert gebliebene Anilin.

Die Ausbeute an Blau beträgt aus 25 kg Rosanilin 34 bis 35 kg reines Blau (statt theoretisch 44.3 kg) und 2 bis 4 kg Rückstandblau. Wenn man mit weniger Anilin gearbeitet hat und doch ein Blau in feinvertheiltem Zustande gewinnen will, so lässt man die bis auf 50° abgekühlte Schmelze in das gleiche Gewicht Alkohol (von 90 Proc.) einfliessen, fällt dann mit Salzsäure, filtrirt auf dem Saugfilter nach völligem Erkalten und wäscht mit Alkohol und Salzsäure, endlich mit Wasser nach. Man erhält zwar so ein Blau, dass dem obigen in keiner Weise nachsteht, aber man hat Verlust an Feinblau, welches mit in die spirituöse Lösung ging, ferner einen Verlust von 3 bis 4 kg Alkohol auf 1 kg Blau zu rechnen und muss ausserdem noch einen besonderen Apparat zur Wiedergewinnung des überdies schwächer gewordenen Alkohols besitzen.

War das Ausgangsmaterial gut und die Leitung der Operation richtig, so bedarf das Blau keiner weiteren Reinigung mehr.

Das Spritblau (Chlorhydrat des Triphenylrosanilins) bildet im trockenen Zustande ein graugrünes, in Wasser, Aether, Benzol oder Petroleum unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches beim Trocknen bei 100° braun wird. In Methylalkohol oder Amylalkohol ist das Salz ebenfalls löslich; von Anilin, Phenol, Nitrobenzol oder Eisessig wird es leicht aufgenommen. Aus Alkohol krystallisirt es in undeutlich krystallinischen Körnern. Verdampft man eine alkoholische Lösung, so bleibt der Farbstoff als dünne Schicht mit kupferigem Glanz zurück. Das Acetat: $C_{4}H_{3}N_{3}O_{2}$, welches bisweilen im Handel vorkommt, ist löslicher in Alkohol als das salzsaure Salz. Das in grösseren Mengen zur Papierfärberei hergestellte Sulfat: $C_{76}H_{64}N_{6}O_{4}$, kommt als Paste in den Handel. Es ist in Alkohol schwer löslich. Salzsäure verursacht in der alkoholischen Lösung des Anilinblaus keine Veränderung. Natronlauge färbt die Lösung braun. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauer Niederschlag des Sulfates.

Anwendung. Der grösste Theil des hergestellten Triphenylrosanilins dient zur Darstellung des wasserlöslichen Blaus. Man bedient sich jedoch der feineren Sorten des Spritblaus, um auf Seide helle Töne hervorzubringen, da man diese mit den wasserlöslichen Blaus nicht so rein erhält. Für Wolle eignet es sich besonders, wenn walkechte Farben in der Tuchfärberei erzielt werden sollen.

Sulfosäuren des Triphenylrosanilins.

Das gewöhnliche Anilinblau (Triphenylrosanilinchlorhydrat) ist unlöslich in Wasser und wird nur schwer von kochendem Alkohol aufgenommen. Die Anwendung desselben war in Folge dessen eine beschränkte und erstreckte sich namentlich auf die Seidenfärberei. Aber schon früh (Nicholson, Engl. Pat. v. 1. Juni 1862, Gilbee, Engl. Pat. v. 3. Juli 1862) fing man an, durch Erhitzen des Anilinblaus mit Schwefelsäure wasserlösliche blaue Farbstoffe darzustellen, welche später [1] als die Sulfosäuren des Triphenylrosanilins erkannt wurden. Diese oder vielmehr ihre Salze führen im Allgemeinen die Namen Lösliches Blau, Nicholsonblau oder Alkaliblau. Mit der letzteren Bezeich-

---

[1] A. W. Hofmann, Neues Handwörterbuch der Chemie 1, 627; Bulk. Ber. (1872) 5, 417.

nung belegt man jetzt das Natronsalz der Monosulfosäure. Von den Polysulfosäuren wird meistens das Ammoniaksalz dargestellt, seltener auch Natronsalz und Kalksalz, und bezeichnet man dann diese Salze als Wasserblau, Chinablau etc.; geringere Qualitäten heissen Marineblau.

Die Farbstoffe erscheinen je nach dem angewendeten Anilinblau (B bis 6 B) und der Anzahl der darin vorhandenen Sulfogruppen in verschiedenen Nüancen; sie nehmen an Löslichkeit zu, je mehr Sulfogruppen eingeführt werden. Bis jetzt ist eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure erhalten worden. Aber je mehr Sulfogruppen eintreten, desto mehr büsst der Farbstoff an Schönheit und Echtheit ein.

Zur Darstellung der Sulfosäuren werden die verschiedenen Arten von Anilinblau zunächst mit der fünf- bis sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. in Steinguttrögen, welche zum Schutz von Kupfergefässen umgeben sind, oder bei grösseren Ansätzen in emaillirten oder ausgebleiten, gusseisernen Kesseln eingerührt und dadurch in Lösung gebracht. Dann wird von Neuem gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure oder ein Gemenge von gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Säure zugesetzt und erwärmt. Je nach der Höhe der Temperatur entsteht entweder Monosulfosäure oder Polysulfosäure. In welche der sechs Benzolreste hierbei die Sulfogruppen treten, ist nicht festgestellt. Weder die Sulfosäuren noch ihre Salze sind bisher in krystallinischem Zustande, sondern nur als blaue oder bräunlichblaue, oft goldglänzende Pulver erhalten worden.

Alkaliblau.

Der im Handel auch unter dem Namen Nicholsonblau vorkommende Farbstoff ist das Gemenge der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure, unter welchen das erstere den überwiegenden Bestandtheil ausmacht.

Darstellung. 1 Thl. Anilinblau wird in 5 bis 6 Thln. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, dann mit 4 bis 5 Thln. Schwefelsäure von derselben Concentration oder einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Säure versetzt und schliesslich auf ca. 35° erwärmt. Die einzuhaltende Temperatur richtet sich übrigens nach der Art des Blaus. Die rotheren Nüancen sind „härter" und bedürfen höherer Temperatur. Durch Versuche in kleinerem Maassstabe wird das Mengenverhältniss von Schwefelsäure zu dem Blau und die Temperatur vorher festgestellt. Nach Beendigung der Reaction wird die braungelbe schwefelsaure Lösung nach und nach in die 10- bis 20fache Menge Wasser eingetragen, wobei die Monosulfosäure, die auch in reinem Wasser unlöslich ist, abgeschieden

wird. Man filtrirt mit einer Filterpresse und wäscht mit Wasser aus. Schwefelammonium verwandelt die Säure in die entsprechende Triphenylleukanilinmonosulfosäure, welche einen weissen, flockigen, in Wasser und Säuren unlöslichen, in Alkalien und Alkohol löslichen Niederschlag bildet.

Die Alkalisalze der Monosulfosäure des Anilinblaus sind in Wasser leicht mit wenig intensiver Farbe löslich, die Salze der Erden und schweren Metalle sind darin unlöslich. In der Technik wird das Natronsalz dargestellt, welches als Alkaliblau in den Handel kommt und vorzugsweise zum Färben von Wolle dient. Man erhält es dadurch, dass man die noch feuchte Sulfosäure mit der entsprechenden Menge Soda (1 Thl. Spiritusblau erfordert 0.2 Thle. calcinirte oder 0.54 Thle. krystallisirte Soda) oder Natronlauge zusammenbringt und das Salz zur Trockne bringt. Das Verdampfen grösserer Mengen von Lösung lässt sich dadurch umgehen, dass man die Lösung des Salzes mit Kochsalz versetzt, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird und so leicht durch Abpressen von der Mutterlauge befreit werden kann. Die letzten Spuren von Kochsalz werden durch kleine Mengen kalten Wassers entzogen. Das bei ca. 50° getrocknete Alkaliblau wird durch Mahlen in Kugelmühlen in ein feines Pulver übergeführt. Es enthält dann noch 6 bis 8 Proc. Wasser (wie es scheint chemisch gebunden). Seine Farbe ist um so lichtblauer, je grüner das angewendete Blau war und je alkalireicher die Verbindung gefällt wurde.

Der Farbstoff bildet ein hellblaues oder dunkelblaues Pulver, welches sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser (in 5 Thln.) auflöst. Auch in Alkohol ist der Farbstoff etwas löslich. Beim Versetzen der Lösung mit Essigsäure wird erstere blau, beim Kochen scheidet sich die freie Sulfosäure als blauer Niederschlag ab. Fügt man Salzsäure zu einem Alkaliblau, so fällt die Triphenylrosanilinmonosulfosäure als blauer Niederschlag aus; die darüber stehende Flüssigkeit muss farblos sein, anderenfalls enthält das Alkaliblau Di- oder Trisulfosäuren. Natronlauge färbt die Lösung rothbraun. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Farbe.

Anwendung. Das Alkaliblau dient fast ausschliesslich zur Herstellung eines reinen, brillanten Blaus auf Wolle und Seide. Für Baumwolle wird es kaum angewendet, zumal es mit sauren Beizen, ohne ausgefällt zu werden, nicht vermischt werden kann.

Auf Wolle und Seide wird es aus schwach alkalischer (5 Proc. Soda), kochender Lösung gefärbt. Dabei entzieht die Faser — besonders in Gegenwart von Borax[1]) oder Wasserglas — der wässerigen Lösung das Alkaliblau und hält es so fest, dass es nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann. Durch Eintauchen der so vorgerichteten, mattblau gefärbten Faser in ein Säurebad[2]) (Absäuren) wird die blaue Farbe hervorgerufen. Beim

---

[1]) Auf ein 1 kg Waare 50 g Borax. — [2]) 5 g Schwefelsäure im Liter enthaltend.

Färben mit Alkaliblau ist ferner zu berücksichtigen, dass kalkhaltiges Wasser nicht angewendet werden darf, weil bei dem hohen Moleculargewicht der Säure schon durch geringe Mengen von Kalk bedeutende Mengen von Farbstoff als unlösliches Kalksalz niedergeschlagen werden. Kalkhaltiges Wasser kann durch Zusatz von etwas Essigsäure (etwa 2 g für 1 Liter) oder Kochen mit etwas Zinksalz brauchbar gemacht werden. Zur Herstellung von Mischfarben ist das Alkaliblau bei dem eigenthümlichen Färbeverfahren nicht gut geeignet.

$$\text{Methylblau: } C_{37}H_{28}N_3S_3O_{10}Na_3 = \underset{OH}{C}\begin{cases} (1)C_6H_4 \begin{cases} (4)NH.C_6H_4 \\ SO_3Na \end{cases} \\ (1)C_6H_4 \begin{cases} (4)NH.C_6H_4 \\ SO_3Na \end{cases} \\ (1)C_6H_4 \begin{cases} SO_3Na \\ (4)NH.C_6H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Der auch unter dem Namen **Methylblau für Baumwolle** [O], **Brillantbaumwollblau grünlich** [By], **Methylwasserblau** [B] in den Handel kommende Farbstoff ist das Natronsalz der Triphenyl-p-rosanilintrisulfosäure. Seine Darstellung geschieht aus dem p-Rosanilin in ganz analoger Weise wie die des Wasserblaus aus Rosanilin (s. u.). Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Salzsäure verändert die wässerige Lösung nicht. Natronlauge bewirkt eine rothbraune Lösung. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rothbrauner Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine blaue Lösung. Das Methylblau dient zum Färben von Baumwolle. Dabei verfährt man wie bei Wasserblau.

$$\text{Wasserblau: } C_{38}H_{30}N_3O_{10}S_3Na_3 = \underset{OH}{C}\begin{cases} C_6H_2 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ CH_3 \\ SO_3Na \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ SO_3Na \end{cases} \\ C_6H_3 \begin{cases} SO_3Na \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Der aus reinem Triphenylrosanilin hergestellte Farbstoff kommt unter den Namen **Wasserblau 6 B extra** [A], **Opalblau** [C], **Wasserblau O** [B], **Chinablau** [A], **Baumwollenblau**, **Bleu marin** in den Handel und besteht aus dem Natronsalz, Ammoniaksalz oder Kalksalz der Triphenylanilin- und Triphenylpararosanilintrisulfosäure mit geringen Mengen der entsprechenden Disulfosäuren. Aus rötheren Marken des spritlöslichen Anilinblaus werden natürlich röthere Wasserblaus hergestellt.

Darstellung. Die Sulfurirung des Anilinblaus geschieht mit etwa 4 Thln. Schwefelsäure bei 100°. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich

die Sulfosäure ab, welche in die verschiedenen Salze nach bekannten Methoden umgewandelt wird.

Ueber die Herstellung und Unterschiede der Di-, Tri- und Tetrasulfosäure des Triphenylrosanilins liegen folgende Beobachtungen von Bulk vor.

Triphenylrosanilindisulfosäure: $C_{38}H_{29}N_3.(SO_3H)_2$, bildet sich, wenn Triphenylrosanilin mit der vierfachen Menge Schwefelsäure mehrere Stunden bei 100° erhitzt wird. Sie ist in reinem Wasser löslich, aber in angesäuertem unlöslich und muss daher mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen werden. Die Lösung im überschüssigen Alkali ist rothgelb.

Triphenylrosanilintrisulfosäure: $C_{38}H_{28}N_3.(SO_3H)_3$, wird erhalten, wenn man 1 Thl. Anilinblau mit 4 Thln. gewöhnlicher und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt. Da die Säure sowohl in reinem als auch in angesäuertem Wasser löslich ist, so ist es nöthig, erst mit Hülfe von Kalk oder Baryt ihr in Wasser lösliches Salz darzustellen und dieses von Gyps, resp. schwefelsaurem Baryt zu trennen. Hierauf wird der Ueberschuss von Kalk oder Baryt mit Kohlensäure abgeschieden, aus der Lösung durch Zusatz von Soda das Natriumsalz bereitet, abfiltrirt und eingedampft. Die alkalischen Lösungen der Säure bleiben auch bei einem Ueberschuss an Alkali farblos.

Triphenylrosanilintetrasulfosäure: $C_{38}H_{27}N_3.(SO_3H)_4$, entsteht beim Erhitzen von Anilinblau mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure bei 100 bis 140°. Sie wird auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung gereinigt. Ihre Salze, selbst die der alkalischen Erden und schweren Metalle, sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie findet wegen ihres geringen Feuers und ihrer Unbeständigkeit kaum Anwendung in der Färberei.

Der Farbstoff bildet ein blaues glänzendes Pulver oder Stücke. Unter Chinablau versteht man Wasserblau, welches man durch kohlensaures Ammoniak porös gemacht hat. In Wasser ist der Farbstoff mit blauer Farbe löslich, von Alkohol wird er nur wenig aufgenommen. Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung keine wesentliche Farbenänderung, theilweise scheidet sie etwas Disulfosäure ab. Natronlauge färbt die Lösung braunroth, von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit dunkelrothgelber Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entsteht blaue Lösung und blauer Niederschlag.

Anwendung. Das Wasserblau dient besonders zum Färben von Baumwolle. Diese wird entweder mit Tannin und Brechweinstein gebeizt oder zuerst durch ein Bad von Marseiller Seife und dann durch Doppelchlorzinn von 2° B. genommen. Für Reinblau wird es auf Seide und Wolle kaum angewendet, weil es weniger ausgiebig und nicht so echt als Alkaliblau ist. Geeigneter sind hierfür die rötheren Nüancen des Wasserblaus. Dieses wird ferner auf Seide und Wolle für Mischfarben benutzt, da es sich aus sauren Lösungen mit anderen sauren Farbstoffen zusammen färben lässt. Seide wird aus gebrochenem Bastseifenbade, Wolle mit Schwefelsäure oder Alaun gefärbt.

e) Aurin und Corallin.

Aurin, p-Rosolsäure[1]: $C_{19}H_{14}O_3 = C \begin{cases} [1]C_6H_4[4]OH \\ [1]C_6H_4[4]OH, \\ [1]C_6H_4[1]—O \end{cases}$

entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pararosanilin. Es bildet sich ferner neben Methylaurin und Corallinphtalin bei der Darstellung des als gelbes Corallin bekannten Farbstoffs, welcher durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol erhalten wird. Die Entstehung des Aurins nach dieser Reaction erfolgt nach Einigen so, dass die Oxalsäure sich in Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd und Wasser) und Kohlensäure zerlegt, und dass die letztere[2]) mit 3 Mol. Phenol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zusammentritt:

$$\underset{\text{(Oxalsäure)}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{(Phenol)}}{3\,C_6H_5.OH} = \underset{\text{(Aurin)}}{C_{19}H_{14}O_3} + \underset{\text{(Ameisensäure)}}{CH_2O_2} + 2\,H_2O.$$

Nencki[3]) erhielt Aurin durch Erhitzen von 10 Thln. Ameisensäure, 30 Thln. Phenol und 40 Thln. Chlorzink auf circa 120° und nimmt an, dass sich hierbei neben Wasser zuerst Leukaurin bildet, welches dann sofort zu Aurin oxydirt wird:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{3\,C_6H_5.OH} + \underset{\text{(Ameisensäure)}}{CH_2O_2} = 2\,H_2O + \underset{\text{(Leukaurin)}}{C_{19}H_{16}O_3}.$$

Auch bei der Darstellung des Aurins mit Oxalsäure soll der Farbstoff aus der nascirenden Ameisensäure entstehen. Aus Ameisensäure, p-Kresol und Chlorzink bildet sich nach Nencki in analoger Weise das dem Aurin homologe Kresolaurin: $C_{22}H_{20}O_3$, welches der grossen Empfindlichkeit gegen Säuren wegen nach Gnehm keine Anwendung als Farbstoff finden kann. Resorcin und Orcin liefern mit Ameisensäure und Chlorzink Resaurin und Orcinaurin: $C_{22}C_{18}O_5$.

Für die Ansicht von Nencki sprechen die Versuche von A. Staub und W. Smith[4]), nach welchen das aus Phenol und Oxalsäure entstehende Phenylorthooxalat beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Aurin liefert, während dieses aus Phenol, Malonsäure und Schwefelsäure nicht erhalten werden konnte.

---

[1]) Kolbe und Schmitt, Ann. (1861) **119**, 169; H. Fresenius, J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 184; Dale und Schorlemmer, Ann. (1873) **166**, 279; (1879) **196**, 75; Ber. (1879) **12**, 801; Zulkowsky, Ann. (1878) **194**, 134; (1880) **202**, 200; Ber. (1878) **11**, 391, 1426; (1882) **15**, 2366; Caro und Gräbe, ibid. (1878) **11**, 1116. — [2]) Baeyer, ibid. (1871) **4**, 658; vergl. ibid. (1876) **9**, 800; (1878) **11**, 201, 1179, 1436; (1879) **12**, 1211. — [3]) J. pr. Ch. (1882) N. F. **25**, 273; Ber. (1882) **15**, 1578. — [4]) Ber. (1884) **17**, 1740.

Darstellung des rohen (gelben) Corallins und Trennung der Bestandtheile desselben. Nach Zulkowsky[1]) werden

10 Thle. Phenol,
5 „ Schwefelsäure von 66° B. vermischt, mit
6 bis 7 Thln. entwässerter Oxalsäure

versetzt und so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis die anfänglich auftretende Gasentwickelung entschieden schwächer geworden ist. Es sind zur Beendigung des Processes ungefähr 24 Stunden nöthig. Die Ausbeute an Corallin schwankt zwischen 60 und 70 Proc. Das Reactionsproduct wird in noch warmem Zustande unter Umrühren in soviel Wasser gegossen, dass bei weiterem Zusatz von Wasser keine Fällung mehr entsteht. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des gebildeten Farbstoffs als eine harzartige, metallglänzende Masse ab, während das unveränderte Phenol, Schwefelsäure und Phenolsulfosäure, sowie geringe Mengen des Corallins in Lösung gehen. Aus diesen Lösungen wird durch Versetzen mit Kalk, Abfiltriren vom Gyps, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes mit neuen Mengen Oxalsäure noch etwas Corallin gewonnen.

Das abgeschiedene Corallin wird zunächst mehrere Male mit Dampf ausgekocht, um es von Phenol zu befreien, dann gepulvert und unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge aufgelöst. Nach dem Erkalten der Lösung leitet man schweflige Säure in raschem Strom, bis die Flüssigkeit danach riecht, hindurch, wobei eine allmähliche Entfärbung, dann die Entstehung eines flockigen Niederschlages beobachtet werden kann. Hierauf wird so lange Wasser zugesetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, und nach mehrtägigem Stehenlassen die Lösung von der abgeschiedenen harzartigen **Pseudorosolsäure** abfiltrirt. Dieselbe macht etwa 70 Proc. des rohen Corallins aus.

Das nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure erhaltene Filtrat wird auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf auf 70 bis 80° erwärmt, mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt und so lange erhitzt, bis die schweflige Säure verjagt ist. Dabei scheiden sich die Sulfitverbindungen der krystallisirbaren Rosolsäuren in mennigrothen Massen ab. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und durch Erhitzen auf 120° von der schwefligen Säure befreit. Hierauf löst man 1 kg des erhaltenen Productes in 6,5 Liter Alkohol von 60 Vol.-Proc. und stellt die Lösung zur Krystallisation hin. Sobald sich mennigrothe Adern an der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, welche beim Daraufblasen stärker hervortreten, wird die abgeschiedene Krystallmasse (21,5 Proc. der in Alkohol gelösten), welche zum grössten Theil aus **Methylaurin** (Rosolsäure mit Metallglanz) besteht, durch einen Platinconus filtrirt und mit Alkohol von 50 Proc. abgewaschen. Ein neuer Theil von Farbstoffen (22,5 Proc.) wird durch ein Einleiten von schwefliger Säure in die Mutterlauge niedergeschlagen. Nach dem Absättigen mit schwefliger Säure lässt man diese Mutterlaugen so lange stehen, bis wieder mennigrothe Adern auftreten, und filtrirt dann erst ab. Der Niederschlag, welcher aus der Verbindung des **Aurins** mit schwefliger Säure besteht, wird durch Erhitzen von der schwefligen Säure befreit. Die Mutterlaugen werden darauf durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Rückstand in Natronlauge gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Hierbei scheidet sich **Leukorosolsäure** (12,5 Proc.)

[1]) Ann. (1878) 194, 119; (1880) 202, 184.

in Form eines hellrothen, krystallinischen, mit etwas Harz verunreinigten Pulvers ab. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure und scheidet noch einen Theil krystallisirbarer Rosolsäure ab, welche schon viel harzige Stoffe enthält. Um diese zu entfernen, löst man den Niederschlag, nachdem er durch Erhitzen von schwefliger Säure befreit ist, in absolutem Alkohol auf und schlägt aus der Lösung durch Einleiten von Ammoniak noch geringe Mengen (3,4 Proc.) von Methylaurin als Ammoniakverbindung nieder. Die erhaltenen Niederschläge der Rosolsäuren werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 60 Proc. weiter gereinigt.

Um reines Aurin aus dem rohen Corallin zu gewinnen, benutzten Dale und Schorlemmer[1]) zwei Methoden. Sie leiteten entweder so lange Ammoniak in eine gesättigte alkoholische Lösung von Corallin ein, als sich noch Krystalle der Ammoniakverbindung abschieden, zersetzten diese durch Salzsäure oder Essigsäure und krystallisirten das gewaschene Product wiederholt aus Alkohol um. Oder sie wuschen Corallin so lange mit kaltem Alkohol aus, bis ein verhältnissmässig geringer krystallinischer Rückstand blieb und krystallisirten diesen wiederholt aus Alkohol um.

Das rohe, in den Handel kommende Aurin, welches ein Gemenge von Aurin (Trioxytriphenylcarbinolanhydrid): $C_{19}H_{14}O_3$, Methylaurin: $C_{20}H_{16}O_3$, und Pseudorosolsäure (Corallinphtalin): $C_{20}H_{16}O_4$, ist, von welchen die letztere die Hauptmenge (ca. 70 Proc.) ausmacht, bildet gelbbraune Stücke mit dunkelgrünem, muschelartigem Bruch. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit goldgelber Farbe. Salzsäure verursacht in der alkoholischen Lösung keine Veränderung, Natronlauge färbt dieselbe kirschroth. Da der Uebergang sehr scharf ist, so findet das Corallin als Indicator beim Titriren von Alkalien[2]) Anwendung. Für Ammoniak ist es nicht verwendbar. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich.

Der Farbstoff findet seit dem Jahre 1868 zum Färben und Bedrucken von Seide und Wolle und besonders im Tapetendruck Anwendung[3]).

Das Natronsalz des rohen Aurins kommt als gelbes Corallin in den Handel.

Bestandtheile des rohen Aurins.

1. **Aurin.** Das reine Aurin: $C_{19}H_{14}O_3$, ist fast unlöslich in Wasser, löslich mit gelbrother Farbe in heissem Alkohol oder Eisessig und krystallisirt in rhombischen Krystallen, welche im durchgelassenen Lichte eine dunkelrosenrothe Farbe und im reflectirten

---

[1]) Ann. (1879) **196**, 77. — [2]) Vergl. R. J. Thomson, Ber. (1883) **16**, 1513; Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethode, 2. Aufl., **1**, 104. — [3]) Vergl. Wagner's Jahresb. 1870, S. 590; 1872, S. 707, 710; Dingl. **204**, 397.

einen himmelblauen Flächenschimmer besitzen. Aus heissen alkalischen Lösungen wird es auf Zusatz von Salzsäure in sehr charakteristischen haarfeinen Nadeln ausgefällt, welche sich in der verdünnten siedenden Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, auflösen und sich beim Erhalten als ein Haufwerk vertilzter Nadeln von einem der Chromsäure ähnlichen Schimmer und röthlich gelber Farbe abscheiden. Die Rosolsäure bildet unter gleichen Umständen stets metallisch grüne, zusammengeschmolzene Harztröpfchen, die erst langsam erstarren und nie in Nadeln übergehen. Das Aurin schmilzt noch nicht bei 220°. Reductionsmittel führen es in p-Leukaurin über. Wird Aurin mit Wasser auf 220 bis 250° erhitzt, so geht es in p-Dioxybenzophenon und Phenol über. Leitet man schweflige Säure in eine heiss gesättigte, alkoholische Lösung von Aurin oder versetzt man eine Lösung von Aurin in Kalilauge zuerst bis zur Entfärbung mit Natriumdisulfit, dann mit Salzsäure, so scheidet sich beim Abkühlen und Verdunsten der Lösung eine Verbindung des Aurins mit schwefliger Säure: $(C_{19}H_{14}O_3)_2 . H_2SO_3 + 4H_2O$, in Würfeln oder Cubooctaëdern von mennigrother Farbe und lichtgrünem Metallglanz ab. Dieselbe verliert beim Erhitzen auf 100° rasch und vollständig schweflige Säure und Wasser und geht in Aurin über. Das Aurin verbindet sich auch mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zu Verbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. Essigsäureanhydrid liefert schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen eine in farblosen Tafeln krystallinische Verbindung, welche bei 168° schmilzt und die Zusammensetzung

$$C_{19}H_{14}O_3 . C_4H_6O_3 = C \begin{cases} (C_6H_4 . OH)_2 \\ C_6H_4 . O . C_2H_3O \\ O . C_2H_3O \end{cases}$$

besitzt. Dieselbe wird durch Natronlauge oder concentrirte Schwefelsäure in Essigsäure und Aurin zerlegt. Bei längerem Erhitzen des Aurins mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylleukaurin[1]).

Versetzt man eine Lösung von Brom in Eisessig mit einer heissen essigsauren Aurinlösung, so entsteht nach Dale und Schorlemmer das in Alkalien mit schön violetter Farbe lösliche Tetrabromaurin: $C_{19}H_{10}Br_4O_3$, dessen angesäuerte Lösungen Seide und Wolle dunkelviolett färben.

C. Zulkowsky[2]) erhielt unter denselben Bedingungen zwei Substanzen, eine bronzefarbene von der Zusammensetzung $C_{19}H_{10}Br_4O_3 . 2HBr$, welche beim Kochen mit Wasser 1 Mol. BrH abgiebt und 1 Mol. H_2O aufnimmt, und eine farblose von der Zusammensetzung $C_{38}H_{24}Br_6O_6$ (vielleicht $C_{19}H_{14}Br_4O_4 + C_{19}H_{12}Br_2O_3 - H_2O$).

[1]) Ber. (1878) 11, 1117; (1884) 17, 1624. — [2]) Ber. (1882) 15, 2666.

Das Aurin liefert wenig charakteristische Salze. Das Silbersalz ist nach E. Ackermann[1]) ein in Wasser unlösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver. Das Kaliumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Sättigt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Aurin mit Ammoniak, so scheidet sich Ammoniak-Aurin: $C_{19}H_{14}O_3(NH_3)$, ab, welches in schönen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt und an der Luft rasch unter Abgabe von Ammoniak zu einem rothbraunen Pulver von Aurin zerfällt. Wird Aurin mit wässerigem Ammoniak längere Zeit auf 140 bis 150° und darüber erhitzt, so werden die Hydroxylgruppen nach und nach durch Amidogruppen ersetzt. Es entsteht so zunächst ein gleichzeitig Amidogruppen und Hydroxylgruppen enthaltender Farbstoff (resp. p-rosolsaures p-Rosanilin), schliesslich, besonders wenn man alkoholisches Ammoniak wählt und auf 180° erwärmt oder mit wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzt, Pararosanilin. Wendet man Methylamin an, so wird Trimethyl-p-rosanilin[2]) gebildet. Erhitzt man Aurin mit Anilin unter Zusatz von etwas Eisessig zum Sieden, so entsteht schliesslich ein Product, welches sich wie Triphenyl-p-rosanilin verhält.

Wird gepulvertes Aurin allmählich in 4 Thle. Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. eingetragen, so entsteht nach Ackermann das bei vorsichtigem Erhitzen gegen 140° schmelzende Tetranitroaurin: $C_{19}H_{10}(NO_2)_4O_3$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, leicht löslich in Alkohol.

2. Methylaurin: $C_{20}H_{16}O_3$, ist verschieden von der Rosolsäure aus Fuchsin. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, ziegelrothen Krystallen mit grünem Metallglanz. In alkoholischer Lösung verbindet es sich mit concentrirter Salzsäure zu einem Körper: $C_{22}H_{25}ClO_4$, welcher aus Alkohol in hellrothen, säulenförmigen Krystallen anschiesst. Schweflige Säure giebt eine unbeständige Verbindung. Oxydationsmittel und Essigsäureanhydrid lieferten mit Methylaurin keine glatten Resultate. Beim Erhitzen mit Wasser auf 240° entsteht Dioxybenzophenon, durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure ein Leukoproduct: $C_{20}H_{18}O_3$.

3. Pseudorosolsäure, Corallinphtalin: $C_{20}H_{16}O_4$, bildet den Hauptbestandtheil des rohen Corallins. Durch Oxydation liefert es Corallinphtaleïn: $C_{20}H_{14}O_4$, vielleicht $C\begin{cases}(C_6H_4.OH)_2 \\ C_6H_4.O \\ CO — \end{cases}$. Dieses ist ein Farbstoff und liefert auf gebeizter Wolle orangegelbe Farbentöne.

[1]) Ber. (1884) 17, 1625. — [2]) Ber. (1879) 12, 850.

4. Phenylorthooxalat[1]): $C_{14}H_{16}O_6 = \begin{cases} C_6H_5.O.C(OH)_2 \\ \quad | \\ C_6H_5.O.C(OH)_2 \end{cases}$, sublimirt bei der Aurindarstellung an die Gefässwände. Es bildet farblose, bei 126 bis 127° unter geringer Zersetzung schmelzende Nadeln.

Paeonin[2]).

Dieser von Guinon, Marnas und Bonnet in den Handel gebrachte, auch als Corallin, Rothes Corallin oder Aurin R bezeichnete Farbstoff entsteht durch Erhitzen des rohen Aurins (gelben Corallins) mit Ammoniak im Autoclaven.

Darstellung. Man bringt in einen Autoclaven, der sich im Oelbade befindet, 2 Thle. gelbes Corallin und 1 Thl. Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0,91 und erhitzt das Gemisch auf 125 bis 140°. Nach etwa einer Stunde fängt man an Probe zu nehmen und die Nüance des gebildeten Farbstoffs zu untersuchen. Ist die gewünschte Nüance erreicht, so wird der Autoclav herausgenommen und der Inhalt in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser geschüttet. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltrirt.

Das rothe Corallin ist in Wasser fast unlöslich; von Alkohol wird es mit rother Farbe aufgenommen. Diese Lösungen werden durch Säuren nicht entfärbt. In Alkalien ist es löslich. Die alkalischen Lösungen werden nach einiger Zeit an der Luft braun. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs liefert mit essigsaurem Bleioxyd hochrothe, mit essigsaurer Thonerde oder essigsaurem Kalk orange gefärbte Niederschläge. Der Farbstoff wurde benutzt, um Nüancen zwischen Fuchsin und Cochenille hervorzubringen. Das Färbebad für Wolle oder Seide wurde in der Art bereitet, dass man das Corallin in Alkohol auflöste, mit wenig Sodalösung versetzte, die alkalische Flüssigkeit in viel Wasser eingoss und durch Zusatz von Weinsäure den Farbstoff in Freiheit setzte. Zum Druck werden 250 g Corallinroth in 1250 g Alkohol gelöst und die Lösung mit 4500 g Caseïnlösung verdickt.

Das Paeonin besteht wahrscheinlich zum Theil aus rosolsaurem saurem p-Rosanilin.

f) Diphenylnaphtylfarbstoffe.

In ganz analoger Weise wie vom Triphenylmethan resp. Diphenyltolylmethan leiten sich einige, durch Schönheit ausgezeichnete Farbstoffe von Diphenylnaphtylmethan ab.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 2517; (1884) **17**, 1740. — [2]) Als **Rosophenolin** bezeichnet Ch. Lowe in Reddish in seinem englischen Patent Nr. [illegible] 1882 einen Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Aurin mit Ammoniak und Benzoesäure entsteht.

Als Beispiel mögen hier Victoriablau B, Nachtblau und Victoriablau 4 R angeführt sein.

Victoriablau B[1]): $C_{33}H_{32}N_3Cl$

entsteht nach Patent Nr. 27 789, resp. 29 962 durch Einwirkung von Phenyl-α-naphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid.

Der bronzeglänzende Krystallkörner bildende Farbstoff ist schwer in der Kälte, leichter beim Erwärmen löslich. In Alkohol löst er sich leicht mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt erst Fällung ein, dann grüne, zuletzt dunkelgelbbraune Lösung. Natronlauge erzeugt in der wässerigen Lösung einen dunkelrothbraunen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit rothgelber Farbe löslich. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst gelb, mit sehr viel Wasser grün, dann blau.

Das Victoriablau B färbt Seide und Wolle in saurem Bade, ebenso Baumwolle und zwar sowohl direct in essigsaurem Bade als auch nach vorangegangenem Beizen mit Tannin und Brechweinstein, Alaun oder Thonerde.

Nachtblau

wird nach dem Patent Nr. 27 789 durch Einwirkung von p-Tolyl-α-naphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid dargestellt. Das Nachtblau bildet ein violettes, bronzeglänzendes Pulver, welches in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich ist. Es ist in Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung entsteht erst Fällung, dann grüne, schliesslich gelbbraune Lösung. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen blassrothbraunen Niederschlag ab. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blau. Der Farbstoff färbt etwas mehr grünlich wie Victoriablau B.

Victoriablau 4 R

wird nach H. Caro und A. Kern durch Einwirkung von Methylphenyl-α-naphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid dargestellt. Der ein bronzeglänzendes Pulver bildende Farbstoff löst sich in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt erst Fällung ein,

[1]) Ber. (1889) 22, 1889.

dann entsteht eine grüne, schliesslich eine gelbbraune Lösung. Natronlauge scheidet aus der wässerigen Lösung einen violettbraunen Niederschlag ab. In concentrirter Schwefelsäure ist das Victoriablau 4 B mit gelbbrauner Farbe löslich; auf Zusatz von Wasser wird diese Lösung erst grün, dann blau.

Mit Victoriablau 4 R wird wie mit Victoriablau B gefärbt; die Nüance ist violetter.

6. Pyroninfarbstoffe.

Die Pyroninfarbstoffe enthalten als chromophore Gruppe den Pyroninring:

Es gehören zu ihnen die als Diphenylmethanabkömmlinge aufzufassenden Pyronine [1]), ferner die Rhodamine und Eosinfarbstoffe, welche Derivate des Triphenylmethans sind.

Pyronin G [L]: $(CH_3)_2N$ … $N(CH_3)_2Cl$ … C—H

entsteht nach D. R.-P. Nr. 58955 und 59003 durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix} \\ C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ N(CH_3)_2 \end{matrix} \end{cases}.$$

Ueberführung des letzteren mit Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_3 \\ C_6H_3 \end{cases}\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ O \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

und Oxydation dieses Körpers zum Farbstoff.

---

[1]) Vergl. J. Biehringer, Ueber die Farbstoffe der Pyroningruppe; Leipzig (1896), J. A. Barth.

Das Pyronin G bildet grünglänzende, in Wasser oder Alkohol mit rother Farbe und gelber Fluorescenz lösliche Krystalle. Es färbt Baumwolle, Wolle und Seide carmoisinroth.

Pyronin B

entsteht in ganz analoger Weise aus Diäthyl-m-amidophenol. Durch Oxydation liefert es nach D. R.-P. Nr. 65282 Acridinroth.

Acridinroth

bildet ein braunes, in Wasser oder in Alkohol mit rother Farbe und gelber Fluorescenz lösliches Pulver, welches zum Rosafärben von tannirter Baumwolle Verwendung findet.

Rhodamine.

Durch Condensation von Bernsteinsäureanhydrid oder Phtalsäureanhydrid mit Dimethyl-m-amidophenol resp. Diäthyl-m-amidophenol werden prachtvolle rothe, verhältnissmässig lichtechte Farbstoffe erhalten, welche theilweise schöne Fluorescenz besitzen.

Rhodamin S [B], [J], [By]:

```
              Cl
(CH3)2 N <                O                  N(CH3)2
          \ /  \  /  \  /   \  /  \  /  \  /
           |    |       |      |
           |    |       |      |
            \  /  \    /  \  /
                    C
                    |
                   C2H4
                    |
                   COOH
```
,

wird nach D. R.-P. Nr. 51983 durch Verschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Dimethyl-m-amidophenol dargestellt. Der Farbstoff bildet ein dunkles, in Wasser leicht mit rother Farbe und gelber Fluorescenz lösliches Pulver. Er färbt ungebeizte und gebeizte Baumwolle roth.

Rhodamin B [B], [J]:

$$\mathrm{Cl}$$
$$(C_2H_5)_2N \quad O \quad N(C_2H_5)_2$$
$$C$$
$$-CO_2H$$

ist das basische Chlorhydrat des Diäthyl-m-amidophenolphtaleïns und entsteht nach M. Ceresole durch Verschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol.

Letzteres Verfahren zur Darstellung dieses Farbstoffs ist in dem Patent Nr. 44002 der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben. Auf einem anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Fluoresceïnchlorid auf Diäthylamin, stellen die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning nach ihrem Patent Nr. 48367 das Rhodamin dar. Nach einer Anzahl von Zusatzpatenten zum Patent Nr. 44002 werden zahlreiche Abkömmlinge des Rhodamins erhalten.

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 44002.

In dem Patent Nr. 44002 sind die Verfahren zur Darstellung und die Eigenschaften des Tetramethylrhodamins und des Tetraäthylrhodamins (Rhodamins B) in folgender Weise beschrieben.

a) Darstellung des Tetramethyl-Rhodamins. In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittelst eines Oelbades eine Mischung von 10 kg Dimethyl-meta-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid, bei möglichst verhindertem Luftzutritt, während vier bis fünf Stunden auf 170 bis 175° C. erhitzt. Am Schluss der Operation erstarrt die Schmelze. Das krystallinische, metallisch-grüne Schmelzproduct löst sich in Alkohol mit reiner carmoisinrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethyl-Rhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten lässt.

Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zweck wird die fein gepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 kg Ammoniak von 18 Proc. NH_3 und 100 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol extrahirt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heisser Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlor-

hydrat des Tetramethyl-Rhodamins in grünen bronzeglänzenden Kryställchen ab.

Die Aufarbeitung der Rhodaminschmelze lässt sich in mannigfacher Weise abändern. Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien, und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heisser concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch directe Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln.

Das Tetramethyl-Rhodamin ist durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

Das vorerwähnte Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig carmoisinrother Farbe; die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün-metallisch glänzenden Krystallflittern ab, die, solange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Ueberschuss von concentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässerigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf.

Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos; auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtig carmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes.

Die Farbstofflösungen werden schnell und in der Kälte durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub entfärbt, die ursprüngliche Färbung wird durch Ferricyankalium sofort wieder hergestellt.

Auf animalischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade mit Tetramethyl-Rhodamin sehr schöne und lichtbeständige Nuancen vom zartesten Rosa bis zum vollen Carmoisinroth erzielen. Die Färbungen auf tannirter Baumwolle sind im Vergleich mit diesen etwas bläulicher und trüber.

b) Darstellung des Tetraäthyl-Rhodamins. Die Condensation des Diäthyl-meta-amidophenols mit dem Phtalsäureanhydrid verläuft in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen wie die seiner niederen Homologen.

Man erhitzt z. B. in gleicher Weise eine Mischung von 10 kg Diäthyl-meta-amidophenol mit 12 kg Phtalsäureanhydrid während vier bis fünf Stunden auf 170 bis 175° C., bis die Schmelze krystallinisch erstarrt, und führt dann das so erhaltene Phtalat in der vorstehend beschriebenen Weise in die Farbbase und dann in das wasserlösliche Chlorhydrat des Tetraäthyl-Rhodamins über.

Auch die Eigenschaften des äthylirten Rhodamins sind denen der Tetramethylverbindung sehr ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich und löst sich auch viel reichlicher in Benzin und Aether.

Die Farbe der Lösungen und Färbungen des Tetraäthyl-Rhodamins ist etwas bläulicher als die des methylirten Farbstoffes. Bemerkenswerth

ist auch noch seine grössere Verwandtschaft zur animalischen Faser als die des Tetramethyl-Rhodamins.

2. Nach D. R.-P. Nr. 48367.

Das Floresceïnchlorid, welches bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïne entsteht (Baeyer, Ann. Chem. **183**, 18), setzt sich beim Erhitzen mit secundären Aminen um im Sinne der Gleichung:

```
       C6H3 /Cl                                       C6H4 /NRR'
      /     \O                /R                          /O
C—C6H3                 + 2 N—R'  =  2HCl  +  C—C6H3
       \Cl                    \H                          \NRR'
   C6H4—CO—O                                  C6H4—CO—O
 |____________|                              |____________|
```

Aus Fluoresceinchlorid und Diäthylamin erhält man in dieser Weise das „Rhodamin".

Zur Darstellung desselben kann man beispielsweise in der Art verfahren, dass man in einem Autoclaven

5 Thle.	Fluoresceïnchlorid,
4 „	Diäthylaminchlorhydrat,
5 „	Natriumacetat (krystallisirt),
8 „	Alkohol

12 Stunden lang auf 200 bis 220° erhitzt. Neben Rhodamin bildet sich dabei noch eine andere Substanz, welche in wässerigen Säuren unlöslich ist, jedoch beim Kochen mit Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, in Rhodamin übergeht. Man löst daher zweckmässig das Reactionsproduct, in dem bei genügendem Erhitzen kein unverändertes Fluoresceinchlorid mehr enthalten ist, in Alkohol, dem man ca. 10 Proc. concentrirte Salzsäure zusetzt, kocht circa fünf Stunden am Rückflusskühler, destillirt darauf den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, aus. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Farbstofflösung wird das Rhodamin ausgefällt.

An Stelle von essigsaurem Natron lassen sich, um das Diäthylamin aus dem Chlorhydrat in Freiheit zu setzen, auch andere ähnlich wirkende Verbindungen anwenden, wie z. B. phosphorsaures Natron, Kalk, Kali, Natron etc., doch hat sich die Anwendung von essigsaurem Natron als vortheilhaft erwiesen.

Das Rhodamin bildet entweder grüne Krystalle oder ein röthlichviolettes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht mit bläulichrother Farbe löslich ist. Verdünnte Lösungen fluoresciren stark. Die Fluorescenz verschwindet beim Erhitzen der Lösungen und kehrt beim Erkalten wieder. Wenig Salzsäure bewirkt in der wässerigen Lösung allmähliche Ausscheidung grüner Krystalle des Chlorhydrates, viel Salzsäure eine scharlachrothe Lösung, welche durch Zusatz von Wasser in eine bläulichrothe übergeht. Wenig Natronlauge verändert die wässerige Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen und bei Zusatz von viel Natronlauge scheiden sich rosenrothe Flocken ab, welche sich in Aether oder Benzol farblos lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff unter Entwickelung von Salzsäure mit gelbbrauner Farbe; beim Verdünnen

mit Wasser geht die Farbe der Lösung durch Scharlachroth in Bläulichroth über.

Das Rhodamin färbt Wolle und Seide direct bläulichroth mit starker Fluorescenz. Wolle kann auch aus saurem Bade mit Glaubersalz und Schwefelsäure, Seide in gebrochenem Bastseifenbade gefärbt werden.

Auf beiden Fasern ist der Farbstoff ziemlich lichtecht. Tannirte Baumwolle wird von Rhodamin ohne Fluorescenz, geölte Baumwolle mit Fluorescenz gefärbt, jedoch ist der Farbstoff auf dieser Faser nicht besonders lichtecht.

Durch Esterificirung (Ersatz des Wasserstoffatoms in der CO_2H-Gruppe durch C_2H_5) geht das Rhodamin B nach den D. R.-P. Nr. 66 238, 71 490 und 73 451 in das blaustichiger als Rhodamin B färbende Rhodamin 3 B über.

Fluoresceïn und Derivate.

Fluoresceïn: HO — O — OH
C
O
—CO

Das Fluoresceïn, resp. sein Natronsalz, welches unter dem Namen Uranin in den Handel kommt, wird nur in beschränktem Maassstabe als Farbstoff benutzt und dient im Wesentlichen zur Herstellung von Halogen- und Halogennitroderivaten. Es wurde im Jahre 1871 von A. Baeyer[1]) durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf ca. 200° dargestellt. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = 2\,H_2O + C_{20}H_{12}O_5.$$

Darstellung[2]). Das Fluoresceïn kann durch directes Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und Resorcin mit oder ohne Zusatz von Chlorzink hergestellt werden.

Im ersteren Falle erhitzt man in einem gusseisernen Kessel 25 kg Resorcin zum Schmelzen, fügt dann 17,5 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und giebt, sobald die Temperatur auf 185° gestiegen ist, 8 kg pulverförmiges Chlorzink

---

[1]) Ber. (1871) **4**, 558, 662; (1874) **7**, 1211; Ann. (1876) **183**, 2; (1882) **212**, 347. — [2]) Vergl. besonders O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) **263**, 49 ff.; ferner Monit. scient. 1878, S. 1770; Jahresb. 1878, S. 561, 1185.

hinzu. Man schliesst hierauf den Kessel mit einem Deckel, durch dessen in der Mitte angebrachtes Loch ein Eisenstab geführt wird. Nach Verschluss des Kessels wird etwa fünf Minuten lang eingerührt, worauf Reaction eintritt, welche in kurzer Zeit beendigt ist. Man hört mit Rühren auf und erhitzt die Schmelze ungefähr zehn Stunden lang auf 190 bis 200°. Der erhaltene, spröde, an der Oberfläche schwarz, im Innern braun aussehende Kuchen wird herausgeschlagen. Er wiegt 45,8 kg.

Zur Reinigung löst man die Schmelze in verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt mit Salzsäure und entfernt die Mineralsäure durch Aufkochen mit Wasser und Decantiren. Die Ausbeute beträgt 36,5 kg Fluoresceïn.

Beim Verschmelzen des Resorcins und des Phtalsäureanhydrids ohne Chlorzink wendet man etwas mehr Phtalsäureanhydrid (17,5 kg auf 25 kg Resorcin) an und erhitzt die Schmelze etwa 30 Stunden auf 200 bis 205°. Die Ausbeute an der Rohschmelze beträgt 37,5 kg, an reinem, durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure gereinigtem Fluoresceïn 36 kg.

Handelt es sich darum, reines Fluoresceïn darzustellen, so erhitzt man nach Baeyer's[1]) Vorschrift 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin im Oelbade auf 195 bis 200°, bis die Masse fest geworden ist. Bei grösseren Mengen dauert die Reaction sechs bis acht Stunden. Nach dem Erkalten wird das Product zerkleinert, mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol gewaschen, um die harzigen Nebenproducte zu entfernen, und dann in verdünnter Natronlauge gelöst. Man fällt hierauf das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit grösster Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern oder Krusten abscheidet. Eine andere Reinigungsmethode besteht darin, dass man das rohe Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei Verunreinigungen durch das Fluoresceïn grösstentheils ausgefällt werden. Ist das letztere sehr verunreinigt, so kann man die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen (wobei gleichfalls Verunreinigungen mitfallen) und aus dem Filtrat das Fluoresceïn durch eine Säure abscheiden.

Das mit Säuren aus seiner alkalischen Lösung gefällte Fluoresceïn bildet gelbe Flocken, welche die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ besitzen und wohl das eigentliche Resorcinphtaleïn[2]) bilden. In diesem Zustande ist es in Alkohol und Aether leicht löslich. Es verliert jedoch leicht 1 Mol. Wasser und geht in das gewöhnliche Fluoresceïn über. Letzteres wird in krystallisirtem Zustande von Wasser, Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Benzol, Toluol oder Chloroform kaum oder erst beim längeren Kochen gelöst. Leicht hingegen ist es in heissem Eisessig löslich. In trockenem Zustande bildet es ein gelbrothes Pulver, das beim Erhitzen über 290° sich zersetzt. Es färbt Seide und Wolle gelb mit einem Stich ins Röthliche; zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft. Das Fluores-

[1]) Ann. (1876) 183, 3. — [2]) Ann. (1882) 212, 347.

ceïn ist eine schwache Säure und liefert nicht gut charakterisirte Salze, von denen keines krystallisirt erhalten werden konnte. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser giebt es mit rothgelber Farbe gelbgrüne Fluorescenz[1]), welcher der Körper seinen Namen verdankt. Die ätherische Lösung des Fluoresceïns ist hellgelb, ohne Fluorescenz, die alkoholische fluorescirt grün.

Ausser Resorcin geben noch Pyrogallussäure und Phloroglucin beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid gefärbte Schmelzen. Löst man dieselben in verdünnter Natronlauge, so liefert nur die aus Resorcin erzeugte Schmelze eine grüne Fluorescenz, während die aus Pyrogallussäure eine blaue, die aus Phloroglucin eine rothe Lösung ohne Fluorescenz giebt.

Wird Fluoresceïn in starker Kalilauge gelöst, so bildet sich das eigentliche Resorcinphtaleïn. Bei der Einwirkung von schmelzendem Natronhydrat entsteht zuerst Monoresorcinphtaleïn: $C_{14}H_{10}O_5$, und Resorcin; wird das Monoresorcinphtaleïn (Schmelzp. 200°) weiter mit Natronhydrat geschmolzen, so zerfällt es in Resorcin, Benzoësäure und Kohlensäure (resp. Ameisensäure). Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, geht in das farblose Fluorescin (Tetraoxytriphenylmethancarbonsäure) über, welches beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als farbloser Firniss zurückbleibt. Es ist in Alkalien ohne Färbung löslich, geht aber beim längeren Stehen an der Luft wieder in Fluoresceïn über. Concentrirte Schwefelsäure löst Fluoresceïn in der Kälte oder besser bei gelindem Erwärmen mit dunkelrother Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich unverändertes Fluoresceïn und eine Verbindung von Fluoresceïn und Schwefelsäure ab, welche bei 140 bis 150° scheinbar ohne Zersetzung schmilzt[2]). Beim Erhitzen des Fluoresceïns mit viel concentrirter Schwefelsäure entsteht ein dem Cöruleïn analoger Körper. Von concentrirter Salpetersäure wird das Fluoresceïn je nach den Bedingungen in Dinitro- oder Tetranitrofluoresceïn verwandelt. Brom liefert Mono-, Di- oder Tetrabromfluoresceïn (Eosin); analog verhält sich Jod, mit unterchloriger Säure entstehen ebenfalls Substitutionsproducte. Einige dieser Substanzen finden in der Technik als Farbstoffe Anwendung. Von rauchender Jodwasserstoffsäure wird das Fluoresceïn beim Erhitzen auf ca. 200° nicht verändert. Gelinde wirkende Oxydationsmittel verändern es ebenfalls nicht. Wird

---

[1]) Hagenbach, Pogg. Ann. F146, 399. Die Fluorescenz schwindet bei Gegenwart freier Säure sofort; das Fluoresceïn ist daher von Krüger, Ber. (1876) 9, 1572, als Indicator zum Titriren — besonders von gefärbten Lösungen — empfohlen worden. — [2]) Eine Fluoresceïnsulfosäure wird nach C. Gräbe, Ber. (1885) 18, 1129 durch Schmelzen von Sulfophtalsäure mit Resorcin erhalten.

Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid gekocht, so geht es in Diacetylfluoresceïn: $C_{20}H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$, über, welches farblose, in Aether und Benzol unlösliche, in Alkohol und Holzgeist schwer, in Eisessig und heissem Aceton leicht lösliche, bei 200° schmelzende Nadeln bildet. Bromäthyl verwandelt Fluoresceïnkali beim Erhitzen in alkoholischer Lösung auf 120° in das bei 155 bis 156° schmelzende Monoäthylfluoresceïn: $C_{20}H_{11}O_5 . C_2H_5$; wendet man Fluoresceïnsilber an, so entsteht Diäthylfluoresceïn: $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Benzoylchlorid erzeugt das bei 215° schmelzende Dibenzoylfluoresceïn: $C_{20}H_{10}O_5(C_6H_5.CO)_2$. Letzteres ist schwer in Alkohol, Aether und Methylalkohol, leicht in heissem Aceton löslich. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Fluoresceïn in das bei 252° schmelzende Chlorid: $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$.

Uranin: $C_{20}H_{10}O_5Na_2$ =

oder

Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning und von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation unter dem Namen Uranin in den Handel gebrachte Natronsalz des Fluoresceïns bildet ein gelbbraunes, in Wasser mit gelber Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung zeigt intensiv gelbgrüne Fluorescenz. Der Farbstoff ist in Alkohol leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich die Farbstoffsäure (Fluoresceïn) in gelben Flocken aus. Natronlauge färbt die wässerige Lösung dunkler. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe und sehr schwacher Fluorescenz.

Anwendung. Wolle und Seide werden von Uranin in schwach angesäuertem Bade gelb gefärbt; jedoch wird der Farbstoff nur in beschränktem Maasse und zwar besonders nur für Wolldruck angewendet, da die damit erzielte Farbe nicht genügend echt ist und an Schönheit anderen gelben Farben nachsteht. Für Baumwolle wird das Uranin nicht benutzt, da es auf dieser Faser nicht genügend fixirt werden kann.

Seide wird mit Uranin im gebrochenen Bastseifenbade gefärbt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik giebt darüber folgende Vorschrift:

Auf 1 kg Seide:

10 Liter Wasser,
5 „ Bastseifenlösung,
50 ccm Schwefelsäure von 7° B.,
10 g Uranin, gelöst in
1 Liter Wasser und filtrirt, kalt

eingehen und erwärmen bis 75° C., spülen und kalt durchziehen durch 10 Liter Wasser und 15 ccm Essigsäure von 7° B., auswinden und trocknen.

Wolle färbt man mit Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat.

Auf 5 kg Wolle:

50 Liter Wasser,
150 g Schwefelsäure von 7° B.
(oder 350 „ Weinsteinpräparat),
50 „ Uranin, gelöst in
5 Liter warmem Wasser und filtrirt.

Man geht bei 30° C. ein und erwärmt bis zum Kochen.

Chrysolin [Mo].

Der Farbstoff wurde 1877 von F. Reverdin[1]) durch Erhitzen von Resorcin, Phtalsäureanhydrid und Benzylchlorid bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

Darstellung. 1 kg Phtalsäure wird mit

460 g . . . . Schwefelsäure

auf 130 bis 140° erhitzt, um Phtalsäureanhydrid zu erzeugen. Zu dem Reactionsproduct werden

1 kg . . . . Resorcin,
460 g . . . . Schwefelsäure und
1 kg . . . . Benzylchlorid

gebracht, und das Gemenge zuerst drei bis vier Stunden im Wasserbade, dann nach dem Aufhören der Salzsäureentwickelung 12 Stunden bei 135 bis 145° im Oelbade erwärmt. Das erkaltete Product wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Man wäscht hierauf den erhaltenen Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn in kohlensaurem Natrium auf und dampft zur Trockne.

Das Chrysolin bildet eine in Wasser und Alkohol leicht, in verdünntem Glycerin weniger lösliche, cantharidenglänzende Masse,

---

[1]) Monit. scientif. 1877, p. 860; Jahresb. f. 1877, S. 1233; Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 456, 668; 3, 625.

welche beim Zerreiben ein rothbraunes Pulver liefert. Die wässerige Lösung fluorescirt grün, auf Zusatz von Salzsäure entsteht unter Verschwinden der Fluorescenz ein gelber, flockiger Niederschlag, der aus dem benzylirten Fluoresceïn besteht. Brom, Jod und Salpetersäure erzeugen mit Chrysolin schöne Farbstoffe. Seide und Wolle werden direct gefärbt, jedoch empfiehlt sich eine vorhergehende Beizung mit Blei- oder Aluminiumacetat. Die Farbe des Chrysolins, die sich der von Curcuma nähert, widersteht gut dem Licht.

Der Farbstoff dient wesentlich zum Färben von Seide; für Wolle wird er wenig, für Baumwolle nicht angewendet. Man färbt Wolle und Seide mit Chrysolin in neutralem Bade oder besser unter Zusatz von Alaun.

Substitutionsproducte des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn ist, wie oben erwähnt wurde, selbst ein gelber Farbstoff und wird von Wolle und Seide direct aufgenommen. Da seine Nüance jedoch nicht besonders schön ist und bessere und billigere gelbe Farbstoffe zur Verfügung stehen, so findet es in der Färberei nur beschränkte Verwendung. Desto grössere Bedeutung haben seine Substitutionsproducte erlangt.

Lässt man Chlor, Brom oder Jod auf Fluoresceïn einwirken, so treten Halogenatome successive in den Resorcinrest ein, und es entstehen Farbstoffe (Eosine), welche sich durch ihre prachtvolle rothe Farbe auszeichnen. Die mit Jod erhaltenen zeigen die röthesten Nüancen. In analoger Weise wirkt Salpetersäure, insofern durch dieselbe Nitrogruppen in den Resorcinrest eingeführt werden. Man kennt auch Fluoresceïnderivate, welche gleichzeitig Bromatome und Nitrogruppen in dem Resorcinrest enthalten.

Je mehr Halogenatome der Farbstoff in dem Resorcinrest enthält, desto röther ist seine Nüance.

Andererseits kann man Chlor- und Bromderivate des Fluoresceïns auch dadurch erhalten, dass man von Chlor- oder Bromphtalsäuren ausgeht und dieselben mit Resorcin zusammenschmilzt. In der Technik wendet man hauptsächlich Di- oder Tetrachlorphtalsäure an. Die auf diesem Wege gebildeten Halogenderivate des Fluoresceïns liefern bei der Einwirkung von Halogenen Eosine, welche ein noch blaueres Roth[1]) als die aus Phtalsäure hergestellten Farbstoffe zeigen.

---

[1] Vergl. Ber. (1884) 17, 2490 Anm.

```
           Br           Br
      O\  /  \    O    /  /ONa
        \/    \/     \/
        |      |      |
Eosin [B]:  |      |      |        .
        |      |      |
     Br/ \    / C \  / \Br
                |
               /  \—CO.ONa
              |    |
              |    |
               \  /
```

Der auch unter den Namen Eosin gelblich [A], Eosin A [B], Eosin GGF [C], wasserlösliches Eosin [M], Eosin B, Eosin A extra [DH] in den Handel kommende Farbstoff bildet das Kaliumsalz oder Natriumsalz: $C_{20}H_6O_5Br_4Na_2$, des Tetrabromfluoresceïns.

Geschichte. Das Tetrabromfluoresceïn (Tetrabromtetraoxytriphenylcarbinolcarbonsäureanhydrid) wurde 1874 von Caro entdeckt und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Kalisalz (wasserlösliches Eosin, gelbliches Eosin) im Sommer 1874 in den Handel gebracht. Seine Darstellung und Zusammensetzung wurde wegen des damals in Deutschland vorhandenen ungenügenden Patentschutzes geheim gehalten. Schon am 11. December 1874 sprach Gnehm[1]) die Vermuthung aus, dass der Farbstoff zu den Phtalsäurefarbstoffen gehöre. Diese Vermuthung wurde durch A. W. Hofmann[2]) bestätigt und dann von A. Baeyer[3]) als richtig anerkannt, welcher hierauf seinerseits ausführliche Angaben über das Eosin und einige der mit demselben in Beziehung stehenden Körper machte.

Darstellung[4]). Das Eosin wird durch Bromiren von Fluoresceïn in alkoholischer oder wasseriger Lösung dargestellt. a) 1 Thl. Fluorescein wird mit circa 8 Thln. Alkohol angerührt und allmählich mit 1.1 Thl. Brom versetzt. Die so entstandene Lösung wird dann noch mit 1.1 Thl. Brom behandelt, wobei das Tetrabromderivat als ein krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Nach dem Decantiren wird letzterer zuerst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat neutral reagirt. Die Bromirung kann auch in Essigsäure vorgenommen werden. b) Man neutralisirt 5 Thle. Fluorescein in 200 Thln. kochendem Wasser mit Natronhydrat, setzt eine Lösung von 11 Thln. Brom in Natronhydrat zu, säuert mit Salzsäure an, wobei das Tetrabromderivat ausfällt. Die erstere Methode liefert ein schöneres Präparat. Zur Ueberführung in den eigentlichen wasserlöslichen Farbstoff wird das nach der einen oder anderen Methode

---

[1]) Ber. (1874) 7, 1743. — [2]) Ibid. (1875) 8, 62. — [3]) Ibid. (1875) 8, 146; Ann. (1876) 183, 38. — [4]) Ann. (1876) 183, 38; Jahresb. f. 1878, S. 561, 1185; über einige Details vergl. O. Mühlhauser, Dingl. (1887) 263, 49 ff.

erhaltene Reactionsproduct in heisses Wasser eingerührt, vorsichtig mit Natronhydrat oder Kalihydrat annähernd neutralisirt und abgedampft.

Der Farbstoff kommt in Form von rothen, blauglänzenden Kryställchen oder als bräunlichrothes Pulver in den Handel. Er ist in Wasser leicht mit blaurother Farbe löslich: die verdünnte Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung Tetrabromfluoresceïn ab.

Das Kalisalz: $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$, bildet undeutlich ausgebildete, meist prismatische, undurchsichtige Krystalle, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe haben. Wird diese Verbindung in $^1/_2$ Thl. Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 1 Thl. Alkohol versetzt, so scheidet sich eine Verbindung mit 5 Mol. Krystallwasser in grossen, zusammengewachsenen Blättern aus, welche im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Aus heissem, absolutem Alkohol erhält man rothbraune, zu Büscheln vereinigte Krystalle von der Formel: $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + C_2H_6O$. Das Kalisalz ist in 2,6 Thln. kaltem und 2,2 Thln. heissem Wasser löslich; die concentrirte Lösung ist dunkelgelbroth, in dünnen Schichten rosa ohne Fluorescenz, die verdünnte rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum stark verdünnter Lösungen zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün. Von absolutem Alkohol wird es schwer, von gewöhnlichem leichter (in 11 Thln.) gelöst, und die Lösung zeigt eine ähnliche Farbenerscheinung wie die wässerige, nur viel stärkere gelbgrüne Fluorescenz.

Das Tetrabromfluoresceïn bildet, aus den wässerigen Lösungen seiner Salze mit Mineralsäuren gefällt, einen rothgelben, amorphen Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig ist, besser jedoch in kochendem Alkohol aufgenommen wird. Das krystallisirte Tetrabromfluoresceïn ist in Alkohol schwerer löslich als das amorphe. Die rothgelbe alkoholische Lösung fluorescirt nicht; die geringste Spur Alkali bewirkt eine gelbgrüne Fluorescenz. Das Eosin krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in Krystallen, welche die Zusammensetzung: $C_{20}H_8Br_4O_5 + C_2H_6O$, besitzen und schon bei 100° den Alkohol verlieren.

Durch Natriumamalgam und Wasser werden die Bromatome des Eosins entfernt und Fluorescin gebildet, welches mit Kaliumpermanganat in Fluoresceïn übergeht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Eosin in einen Körper von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{13}Br_7O_{10}$ (Heptabromcörulein des Resorcins), welcher aus Aceton in dunkelstahlblauen Nadeln krystallisirt. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf eine alkoholische Lösung des

Kalisalzes des Eosins oder besser beim Erhitzen von Tetrabromfluoresceïn mit ätherschwefelsaurem Kali auf 140 bis 150° entsteht der rothgefärbte Monoäthyläther des Eosins (Erythrin). Eine isomere farblose Verbindung wird neben dem Diäthyläther bei der Einwirkung von Bromäthyl oder Jodäthyl auf das Silbersalz des Eosins hervorgebracht.

Acetyltetrabromfluoresceïn entsteht beim Erhitzen von Eosin mit Essigsäureanhydrid auf 140°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Holzgeist und Essigäther, leichter in heissem Benzol und Chloroform und krystallisirt in farblosen, bei 278° schmelzenden Nadeln. Wird Eosin mit dem gleichen Gewicht Fünffachchlorphosphor auf 100° erhitzt, so entsteht fast quantitativ Tetrabromfluoresceïnchlorid: $C_{20}Br_4H_6O_3Cl_2$, welches durch Lösen in der 70fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit dem dreifachen Volum Alkohol, Kochen und Behandeln mit Wasser krystallisirt erhalten werden kann.

Das Eosin wird von verdünnten Alkalien nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Alkali entsteht zuerst das Hydrat des Tetrabromfluoresceïns, bei weiterer Einwirkung Dibrommonoresorcinphtaleïn: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO.C_6HBr_2(OH)_2\\CO_2H\end{array}\right.$ (Schmelzp. 218 bis 220°), und Dibromresorcin (Schmelzp. 92 bis 93°).

Andere Salze des Tetrabromfluoresceïns.

Das Ammoniaksalz des Eosins bildet feine rothe Nadeln, das Kalksalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelbrothen Nadeln. Die Silber- und Bleiverbindung bilden rothe, amorphe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Die mit Zinkoxyd (rosa bis dunkelroth je nach der Menge des Zinkoxyds) oder Thonerde (zinnoberroth) erzeugten Eosinlacke wurden von E. Turpin[1]) als Anstrichfarben für Spielwaaren dargestellt. Von diesen widersteht die Thonerdeverbindung der Hitze und schwefelhaltigen Dämpfen und kann zum Färben des Kautschuks dienen. Als Malerfarben angewendet, ersetzen diese beiden Lacke den Zinnober vollständig und haben vor diesem den Vortheil voraus, dass sie vollkommen unschädlich sind. In gleicher Weise bildet das Fluoresceïn einen gelben Zinklack, welcher mit dem rothen Eosinlack in beliebiger Menge vermischt die verschiedenen Töne von Miniumroth bis Bleiorange liefert. Besonders lebhafte Töne von

[1]) Dingl. pol. J. (1878) 228, 86; Compt. rend. (1877) 85, 1144; Wagner's Jahresb. f. 1878, S. 1056; Zeitschr. chem. Grossgew. 3, 134.

Mattgelb bis zu Hochroth resultiren, wenn chromsaures Zink zuerst mit einer alkalischen Lösung von Eosin, hernach mit einer Alaunlösung versetzt und schliesslich zur Trockne verdampft wird. Auch die auf diesem Wege erhaltenen Farblacke sind im Stande, die bisher gebräuchlichen, so giftigen Bleifarben zu ersetzen. Sie verändern sich zwar in Wasser und eignen sich daher nicht für Wasserfarben, sind aber um so geeigneter für Oelfarben, weil sie von ätherischen und fetten Oelen nicht angegriffen werden. Dabei haben sie eine grosse Deckkraft und kommen nicht theuer zu stehen.

Anwendung. Der Farbstoff färbt Seide und Wolle direct rosa mit einem Stich in Gelbliche und zwar in der Kälte lebhafter als aus kochendem Bade. Die dem Eosin ganz eigenthümlichen gelben Reflexe zeigen sich nur auf Seide und bei hellen Tönen. Die Färbekraft ist nur etwa $^1/_{10}$ von der der Anilinfarben. Man färbt Seide im gebrochenen Seifenbade und avivirt mit Essigsäure. Zum Färben von Wolle wird dem Bade Alaun zugesetzt. Schwieriger ist es, Baumwolle mit Eosin zu färben, da der Farbstoff zu den gewöhnlichen Beizen, Alaun, Eisen, Tannin, Caseïn, Zinnchlorid, keine Verwandtschaft hat. Gewöhnlich wird bei Baumwolle der Eosinbleilack auf der Faser selbst hervorgerufen.

Aether des Eosins.

Von den Aethern des Eosins sind zwei isomere saure Aethyläther, ein rother und ein farbloser, dargestellt, ferner ein rother saurer Methyläther und der neutrale Diäthyläther. Hiervon entstehen die beiden rothen sauren Aether bei der Einwirkung von Bromäthyl, resp. Brommethyl, oder Aethylalkohol, resp. Methylalkohol und Schwefelsäure oder auch von äthylschwefelsaurem (methylschwefelsaurem) Kali auf Eosin. Der saure farblose und der neutrale Tetrabromfluoresceïnäthyläther werden gleichzeitig erhalten, wenn man Bromäthyl oder Jodäthyl auf Eosinsilber einwirken lässt. Beide Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, in welchem der saure Aether leichter löslich ist.

Die Salze der beiden rothen sauren Aether: $C_{20}H_7Br_4O_5 . CH_3$ und $C_{20}H_7Br_4O_5 . C_2H_5$ kommen als spirituslösliches oder alkoholisches Eosin, Primerose à l'alcool, Rose JB à l'alcool etc. in den Handel und liefern schönere, vollere und glänzendere Nüancen als das Eosin. Sie sind solider als die wasserlöslichen Eosine. Das Methylderivat ist gelblicher als das Aethylderivat.

Methyleosin, [Mo], [J]: $C_{21}H_9Br_4O_5K$.

Der auch unter den Bezeichnungen spritlösliches Eosin [B], Primerose à l'alcool [DH] in den Handel kommende Farbstoff ist das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers. Er wurde 1874 zuerst von H. Caro durch Methylirung von Eosin dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein grünglänzendes Pulver oder Blättchen, welche wenig in Wasser, leichter in Alkohol mit rother Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung fluorescirt bräunlichgelb. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich ein braungelber Niederschlag ab. Natronlauge färbt die wässerige Lösung dunkler. In concentrirter Schwefelsäure löst das Erythrin sich mit gelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Brom. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung in Schwefelsäure fällt ein braungelber Niederschlag aus. Der Farbstoff färbt Seide bläulichroth mit ziegelrother Fluorescenz.

Primerose: $C_{20}H_{11}Br_4O_5K$.

Dieser Farbstoff, welcher das Kalisalz des Tetrambromfluoresceïnäthyläthers ist, kommt auch unter den Bezeichnungen Primerose à l'alcool Spriteosin, Aethyleosin, Eosin S [B], Eosin B. B. [J], Eosin à l'alcool, Rose JB à l'alcool [J] in den Handel. Er entsteht bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïn in alkoholischer Lösung oder besser bei etwa fünfstündigem Erhitzen von Eosin, Alkohol und äthylschwefelsaurem Kali auf 140 bis 150°. Wird der Röhreninhalt durch Waschen mit Wasser von der unveränderten Substanz befreit, so bleibt das gebildete Erythrinkalium in Krystallen zurück, aus denen durch Lösen in 50procentigem Alkohol und Versetzen mit Essigsäure der Aether als rothgelber, amorpher Niederschlag erhalten werden kann.

Darstellung. 5 kg Tetrabromfluoresceïn, 10 Liter Alkohol und 9 kg 66gradige Schwefelsäure werden auf dem Wasserbade vier Stunden lang gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und der Rückstand durch Kochen mit Kalicarbonat in das Kaliumsalz übergeführt. Der Rückstand ist die Kaliumverbindung des Aethyl- resp. Methyltetrabromfluoresceïns und löst sich leicht in gleichen Theilen Wasser und Alkohol.

Das Handelsproduct bildet ein braunes, mit grünen Kryställchen vermischtes Pulver. Der reine Farbstoff (Erythrinkalium, $C_{20}H_6Br_4O_3 . OK . OC_2H_5 + H_2O$) ist schwer in Wasser und absolutem Alkohol, leicht in heissem (50procentigem) mit gelbgrüner Fluorescenz löslich und krystallisirt in schönen Rhomboëdern von stark grünem Metallglanz. Wolle und Seide werden von ihm rosa

mit einem Stich ins Violette gefärbt. Erythrinsilber bildet einen krystallinischen Niederschlag von grünem Metallglanz; im durchfallenden Lichte besitzt es eine blaue Färbung. Erythrinblei ist ein im auffallenden Lichte rother, im durchgehenden violetter Niederschlag. Der Farbstoff wird von der Faser durch Wasser nicht, wohl aber durch Alkohol abgezogen (stark fluorescirende, rosafarbige Flüssigkeit). Salzsäure oder eine Mischung aus Zinnchlorür, Salzsäure und Wasser machen die Faser hellbräunlichgelb.

Das Erythrin ist leicht in Chloroform und heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol löslich und krystallisirt in rothen, warzigen Krystallen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° wird es glatt in Tetrabromfluoresceïn verwandelt.

Nitrosubstitutionsproducte des Fluoresceïns[1]).

Lässt man rauchende Salpetersäure auf eine Lösung von Fluoresceïn in Schwefelsäure bei 0° einwirken, so entsteht wesentlich *Dinitrofluoresceïn.* Mit heisser rauchender Salpetersäure geht Fluoresceïn in *Tetranitrofluoresceïn* über, das am besten durch Krystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Es färbt Wolle echt rothgelb. Brom führt sowohl das Di- als auch das Tetranitroderivat in Dibromdinitrofluoresceïn über, welches gelbe glänzende Nadeln bildet.

Nitrosulfonsäure (Bleikammerkrystalle) verwandeln das Fluoresceïn in einer Lösung von Schwefelsäure, nach Girard und Pabst[2]), in *Nitrosofluoresceïn*, welches Chlor- und Bromderivate von der Färbekraft des Eosins liefert.

Bromnitrofluoresceïne[3]).

Bei der Einwirkung von Salpetersäure, Salpeter und Schwefelsäure auf Bromfluoresceïne oder von Brom auf Nitrofluoresceïne entstehen Bromnitrofluoresceïne, deren Alkalisalze unter verschiedenen Namen, theils allein, theils mit anderen, namentlich gelben Farbstoffen gemengt, in den Handel kommen. Sie zeichnen sich meistens durch eine bläuliche, cochenilleartige Nüance aus und übertreffen das Eosin an Licht- und Walkechtheit. Die Bromnitrofluoresceïne wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als *Eosin BN* in die Färberei eingeführt.

Eosin NB [B]: $C_{20}H_6N_2O_9Br_2K_2$.

Unter dieser Marke und unter den Bezeichnungen Methyleosin [A], Safrosin [J], Eosin BW, Ecarlate J, JJ, V [Mo], Eosin-

[1]) A. Baeyer, Ann. (1876) 183, 2[illegible], 61. — [2]) Bull. soc. chim. (1878) 30, 532; Ind. (1879) 2, 40 — [3]) Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 269, 457.

scharlach B [C] kommen die Alkalisalze des Dibromdinitrofluoresceïns in den Handel. Der Farbstoff wird nach H. Caro (1875) entweder durch Nitriren von Dibromfluoresceïn in wässeriger oder nach Ad. Baeyer (1876) durch Bromiren von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung erhalten. Man kann ihn auch aus Eosin durch Nitriren darstellen.

Darstellung[1]. a) *Nitrirung in wässeriger Lösung.* 10 kg Fluoresceïn werden in 200 Liter Wasser und 13 kg Natronlauge von 36° B. im Doppelkessel gelöst. Andererseits löst man 12 kg Brom in 20 kg Natronlauge von 36° B. und 50 kg Wasser und kocht diese Lösung bis zur Zersetzung des unterbromigsauren Natrons. Nach dem Erkalten werden beide Lösungen gemischt und sodann mit 60 kg Schwefelsäure von 40° B. versetzt, wobei sich das gebromte Fluorescein abscheidet. Zu demselben lasst man 30 kg Salpetersäure von 40° B. unter Abkühlung einlaufen und erhitzt dann unter zeitweiligem Umrühren fünf bis sechs Stunden zum Kochen, wobei das rothgelbe Eosin in das fleischfarbene Nitrobromfluorescein übergeht. Letzteres wird gewaschen, filtrirt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 19.5 kg.

b) *Nitrirung von Tetrabromfluoresceïn.* Nach Bindschedler und Busch verfährt man in folgender Weise: Man fügt zu 9 kg Tetrabromfluorescein, gelöst in verdünntem Natronhydrat, 8 kg Natriumnitrat, kocht und versetzt mit 15 kg 66grädiger Schwefelsäure. Der entstehende Niederschlag färbt sich allmählich und bildet Flocken, die schliesslich die Farbe des Schwefelmangans haben. Nach dem Filtriren und Auswaschen wird der Rückstand in wenig Natronhydrat gelöst und eingedampft. Man erhält das Product leicht in kleinen Nadeln vom Aussehen des Fuchsins, wenn man die kochende, gesättigte alkoholische Lösung desselben langsam erkalten lässt.

c) *Bromirung von Dinitrofluorescein in alkoholischer Lösung.* 7 kg feines Fluorescein werden in 60 kg Alkohol von 96° unter Umrühren eingetragen und darauf zuerst mit 7 kg Salpetersäure von 40° B., dann mit 7.25 kg Brom versetzt, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Dibromdinitrofluorescein abscheidet. Nach circa 12stündigem Stehen wird die obenstehende schwarze Brühe abgezogen, der Rückstand mit 30 kg Alkohol gewaschen, dann mit Wasser ausgekocht, filtrirt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12.6 kg.

Der Farbstoff ist ein braunes, krystallinisches, in Wasser leicht mit gelbrother Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs gelbgrüne Flocken ab; auf Zusatz von Natronlauge tritt keine Veränderung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe; beim Erwärmen entweicht Brom.

---

[1]) Vergl. besonders O. Mühlhäuser, Dingl. (1887) 263, 49 ff.

Jodsubstitutionsproducte des Fluoresceïns.

Erythrosin G [B]: $C_{20}H_8O_5J_2K_2$.

Unter dieser Marke und unter den Bezeichnungen Dianthine G, Pyrosin J [Mo], Jodeosin G, Jaune d'orient kommen Alkalisalze des Dijodfluoresceïns in den Handel. Dieser 1875 von Nölting entdeckte Farbstoff entsteht durch Jodiren von Fluoresceïn in wässeriger oder alkoholischer Lösung.

Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung entsteht ein braungelber Niederschlag. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung keine Veränderung hervor. In concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit braungelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Jod. Wolle wird durch den Farbstoff bläulichroth gefärbt.

Erythrosin [M], [C]: $C_{20}H_6O_5J_4Na_2$.

Der Farbstoff, welcher aus den Alkalisalzen des Tetrajodfluoresceïns besteht, kommt auch unter den Bezeichnungen Erythrosin B [A], Pyrosin B [Mo], Jodeosin B, Rose B à l'eau [J], Primerose soluble [DH], Eosine bleuâtre [G], Dianthine B, Eosin J [B] in den Handel.

Darstellung. Fluorescein wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer Lösung der berechneten Menge Jod in Natronlauge versetzt und dann angesäuert. Das Tetrajodfluoresceïnnatrium scheidet sich ab, wird abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge aufgelöst und die Lösung zur Trockne verdampft.

Der Farbstoff bildet ein gelbbraunes Pulver, welches in Wasser leicht mit rother Farbe löslich ist. Diese Lösung fluorescirt nicht. Mit Alkohol entsteht eine fluorescirende Lösung; Salzsäure erzeugt einen orangerothen, Zinnchlorür einen rothen Niederschlag. Chlorkalk entfärbt beim Erwärmen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure sublimirt Jod.

Derivate des Dichlorfluoresceïns aus Dichlorphtalsäure.

Phloxin P [B]: $C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5K_2$.

Der auch als Phloxin bezeichnete Farbstoff besteht aus den Alkalisalzen des Tetrabromdichlorfluoresceïns. Er wurde 1875 von E. Nölting durch Einwirkung von Brom auf Dichlorfluoresceïn

(aus Dichlorphtalsäure) zuerst dargestellt. J. Castelhaz liess sich das Verfahren patentiren.

Der Farbstoff bildet ein braungelbes, in Wasser mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. Die Lösung fluorescirt grünlichgelb. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung entsteht ein braungelber Niederschlag. Natronlauge färbt die wässerige Lösung mehr blauroth. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit braungelber Farbe löslich; auf Zusatz von Wasser fällt ein schwach bräunlicher Niederschlag aus.

Wolle wird bläulichroth gefärbt ohne Fluorescenz.

Cyanosin: $C_{21}H_7Cl_2Br_4O_5K$,

entsteht nach E. Nölting (1876) durch Methylirung des Phloxins und bildet ein braunrothes, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem Wasser wenig lösliches Pulver. Von Alkohol wird es mit bläulichrother Farbe gelöst; die Lösung zeigt rothgelbe Fluorescenz, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Natronlauge bewirkt in der alkoholischen Lösung keine Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit gelber Farbe löslich; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Brom.

Rose bengale [B]: $C_{20}H_4Cl_2J_4O_5K_2$.

Der auch Rose bengale N [C] genannte Farbstoff bildet das Kalisalz des Tetrajoddichlorfluoresceïns. Er wurde 1875 von E. Nölting durch Jodiren von Dichlorfluoresceïn dargestellt. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser leicht mit kirschrother Farbe lösliches Pulver. In dieser keine Fluorescenz zeigenden Lösung fällt Salzsäure einen braunrothen Niederschlag. Auf Zusatz von Natronlauge tritt keine Veränderung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit braungelber Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Jod. Wolle wird durch Rose bengale bläulichroth ohne Fluorescenz gefärbt.

Phloxin [M]: $C_{20}H_2Cl_4Br_4O_5Na_2$.

Dieser Farbstoff, welcher aus dem Natronsalz des Tetrabromtetrachlorfluoresceïns besteht, kommt auch unter den Bezeichnungen Phloxin jodfrei [B], Cyanosin, Phloxine TA [Mo] in den Handel.

Der Farbstoff bildet ein ziegelrothes, in Wasser leicht mit blaurother Farbe lösliches Pulver. Die wässerige Lösung zeigt schwach dunkelgrüne Fluorescenz. In Alkohol ist der Farbstoff mit blaurother Farbe löslich; diese Lösung besitzt ziegelrothe Fluores-

cenz. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung unter Entfärbung der letzteren röthliche Flocken ab. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheiden sich gelbrothe Flocken ab.

Rose bengale [B], [C], [S]: $C_{20}H_2Cl_4J_4O_5K_2$,

ist das Kalisalz des Tetrajodtetrachlorfluoresceïns. Der Farbstoff bildet ein braunrothes, in Wasser mit bläulichrother Farbe lösliches Pulver. Aus der keine Fluorescenz zeigenden wässerigen Lösung scheidet Salzsäure fleischrothe Flocken ab; Natronlauge bewirkt keine Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit brauner Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich fleischrothe Flocken ab. Der Farbstoff färbt Wolle bläulichroth.

Galleïn [B], [By], [M]: $C_{20}H_{20}O_7$ =

Der auch unter den Bezeichnungen Alizarinviolett und Anthracenviolett bekannte Farbstoff[1]) ist das Oxydationsproduct des Phtaleïns des Pyrogallols und kommt meistens als zehnprocentige Paste, seltener als röthlichbraunes Pulver in den Handel. Er wird durch Erhitzen von Pyrogallussäure, resp. Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid ohne Zusatz eines Condensationsmittels[2]) dargestellt.

Darstellung. 126 Thle. Pyrogallussäure (resp. die entsprechende Gallussäure) werden mit 148 Thln. Phtalsäureanhydrid gemischt und unter Umrühren so lange auf 190 bis 200° erhitzt, bis die Schmelze zähflüssig wird. Dieselbe wird sodann zerkleinert, mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Der Rückstand wird ausgewaschen, bis das Filtrat kaum gefärbt mehr abläuft. Sodann wird der Rückstand in einer verdünnten Lösung von Soda heiss

---

[1]) A. Baeyer, Ber. (1871) **4**, 457, 555, 663. Buchka, ibid. (1881) **14**, 1326; Ann. (1881) **209**, 249. — [2]) Bei Anwendung von Schwefelsäure entsteht statt Galleïn Anthragallol. Seuberlich, Ber. (1877) **10**, 42.

gelöst. Man braucht auf 1 kg roher Schmelze ca. 250 g Soda und 20 bis 30 Liter Wasser. Zu der heissen Lösung wird auf 1 kg Rohschmelze 1 kg festes Kochsalz gesetzt und heiss filtrirt. Der Rückstand, welcher aus Verunreinigungen besteht, wird auf dem Filter mit zehnprocentiger heisser Kochsalzlösung ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird das Gallein auf Zusatz von Säuren gefällt und nach dem Auswaschen entweder auf eine Paste von bestimmtem Gehalt gestellt oder getrocknet. — Nach Durand[1]) wird die aus Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid erhaltene Schmelze zunächst durch Auslaugen mit kochendem Wasser von Pyrogallussäure und Phtalsäure befreit und das Ungelöste in einer Filterpresse abgepresst. Der Rückstand wird mit 1/15 der nöthigen Menge Soda in der Kälte behandelt und nach einer Stunde filtrirt. Hierdurch gehen Verunreinigungen in Lösung. Man löst alsdann die zurückgebliebene Masse in dem Rest Soda, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure, wodurch das Gallein in dem für seine Anwendung als Dampffarbe erforderlichen Zustande feiner Vertheilung (als Paste) erhalten wird.

Das Galleïn ist kaum in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig oder Aceton löslich. Von Alkohol wird es leicht mit dunkelrother Farbe gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt es mit Krystallalkohol aus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht mit dunkelrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser in rothbraunen Flocken unverändert wieder aus. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 190 bis 200° wird es vollständig in Cöruleïn übergeführt. Salpetersäure zersetzt das Galleïn schon in der Kälte, ohne Nitroproducte zu bilden. Essigsäureanhydrid oder besser ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron führen das Galleïn in das bei 247 bis 248° schmelzende Tetraacetylgalleïn über. Mit Benzoylchlorid entsteht die entsprechende, bei 231° schmelzende Benzoylverbindung. Brom erzeugt mit Galleïn oder Acetylgalleïn in einer Lösung von Eisessig das in Alkohol, Eisessig oder Aceton leicht, in Benzol und Chloroform schwer lösliche Dibromgalleïn. Letzteres liefert mit Essigsäureanhydrid eine bei 234° schmelzende Acetylverbindung. In alkalischer Lösung wird das Galleïn mit Zinkstaub zunächst in

Hydrogalleïn: $C\left|\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CO.O \end{matrix}\right|$ mit O-Brücke zwischen den beiden $C_6H_2(OH)_2$-Resten und Lactonring zurück zum C, dann bei längerem Kochen in

Gallin: $CH\left|\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}\right.$ mit O-Brücke zwischen den beiden $C_6H_2(OH)_2$-Resten, übergeführt.

Letzteres ist leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Wasser löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Cörulin über-

---

[1]) Dingl. (1887) 229, 178; Monit. 1878, p. 1122; vergl. auch de Montlaur, Ind. (1881) 4, 86.

geführt. Essigsäureanhydrid erzeugt das bei 220° schmelzende Tetraacetylgallin.

Wird Galleïn mehrere Tage in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt oder besser mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub behandelt, so entsteht Gallol: $CH \begin{cases} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CH_2.OH \end{cases}$ (die beiden ersten Gruppen durch O verbunden), aus dem mit Essigsäureanhydrid der bei 230° schmelzende Pentaacetyläther: $C_{20}H_{11}O(O.C_2H_3O)_5$, erhalten wird. Beim Schmelzen von Galleïn mit Kali bildet sich Benzoësäure und das Anhydrid eines Pyrogalloketons: $CO \begin{Bmatrix} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \end{Bmatrix} O$.

Eine zur vollständigen Lösung des Galleïns nicht hinreichende Menge von Kali- oder Natronlauge liefert eine rothe, überschüssiges Alkali eine blaue Lösung. Kohlensaures Alkali löst das Galleïn mit rother, Ammoniak mit violetter Farbe. Baryt- und Kalkwasser lösen das Galleïn mit violetter Farbe. Versetzt man eine gesättigte alkalische Lösung des Galleïns mit Alaunlösung, so fällt ein schön rothvioletter Lack aus.

Anwendung. Mit Thonerde oder Eisenoxyd gebeiztes Zeug wird von Galleïn ähnlich wie von Rothholz gefärbt, nur ist die Nüance bläulicher und mehr der des Blauholzes ähnlich. Galleïn färbt Baumwolle und Wolle, wenn sie mit Chromoxyd präparirt sind, röthlichviolett. Das Färben der gebeizten Waare geschieht wie beim Alizarin (s. u.) unter allmählicher Steigerung der Temperatur. Nach dem Färben wird durch ein heisses Seifenbad avivirt. Die Echtheit der Färbungen kommt den mit Alizarin und Indigo erhaltenen gleich. Auf Wolle gedruckt giebt das Galleïn die Färbung des Orseilleextractes, aber etwas weniger blau.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt zum Aufdruck von Galleïn auf Baumwolle folgende Druckfarbe:

300 g	Galleïn 10 Proc.,
50 ccm	Essigsaures Chrom von 20° B.,
650 g	Gummi-Verdickung.
1000.	

Gut trocknen, eine Stunde bei 1 Atmosphäre dämpfen, waschen, und ¼ Stunde bei 50° C. mit 3 g Marseiller Seife per Liter Wasser seifen.

Zum Aufdruck auf Wolle empfiehlt dieselbe Fabrik eine aus 300 g Galleïnpaste, 30 g essigsaurem Chrom von 20° B. und 670 g Stärkeverdickung bestehende Farbe.

Zum Färben von Wolle[1]) wird letztere zunächst mit einer zweiprocentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali angesotten. Man lässt dann die Wolle zwei bis drei Stunden in dem Beizbade liegen, wäscht und färbt aus, indem man langsam bis zum Kochen steigt und ungefähr eine Stunde kochen lässt.

Cöruleïn [B], [By], [M]:

Dieser Farbstoff, welcher auch unter den Bezeichnungen Alizaringrün und Anthracengrün in den Handel kommt, wurde 1871 von Ad. Baeyer[2]) durch Erhitzen von Galleïn mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 195 bis 200°, Eingiessen in Wasser und Auswaschen zuerst dargestellt. Später untersuchte ihn K. Buchka[3]) genauer und machte es sehr wahrscheinlich, dass er ein Derivat des Phenylanthracens ist.

Darstellung. 1 Thl. getrocknetes Galleïn wird mit 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure von 66° B. auf 190 bis 200° unter Umrühren erhitzt, bis eine Probe mit Alkohol keine Rothfärbung von Galleïn mehr giebt. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten in ca. 10 Thle. Wasser abgelassen, der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wird das rohe Cöruleïn in Wasser vertheilt und mit so viel Sodalösung versetzt, bis gerade alkalische Reaction eintritt. Das Cöruleïn geht dabei mit grüner Farbe in Lösung, fällt aber auf Zusatz von mehr Soda wieder aus. Die alkalische Lösung wird zum Kochen erhitzt, das Cöruleïnnatrium mit Kochsalz niedergeschlagen, heiss filtrirt und mit heisser zehnprocentiger Kochsalzlösung so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Hierdurch werden die letzten Spuren von Galleïn, welche dem Cöruleïn einen grauen Ton geben würden, entfernt. Das Cöruleïnnatrium wird durch Säure zersetzt und das abgeschiedene Cöruleïn ausgewaschen.

Das Cöruleïn kommt entweder als solches oder mit Natriumdisulfit verbunden als Cöruleïn S in den Handel.

Das Cöruleïn bildet eine schwarze, in Wasser, Alkohol oder

---

[1]) A. Kertész, Die Anilinfarbstoffe, S 121. — [2]) Ber. (1871) 4, 555, 663. — [3]) Ann. (1881) 209, 272; Ber. (1881) 14, 1329.

Aether unlösliche Paste von 10 bis 20 Proc. Trockengehalt; in Essigsäure ist es leichter mit grüner Farbe löslich, in heissem Anilin löst es sich leicht mit blauer Farbe. Von Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst.

Wird das Cöruleïn bei hoher Temperatur mit salzsaurem Anilin behandelt, so entweicht Salzsäure und es entsteht (nach Prud'homme) nach dem Auswaschen der Schmelze mit kochendem Wasser und Ausziehen mit Alkohol ein goldgelber, grün fluorescirender Farbstoff, welcher mit zweifach schwefligsaurem Salz und Ammoniak ein Blau giebt, Eisenbeize blaugrün und Aluminiumbeize blau färbt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Cöruleïn in den Triacetyläther: $C_{20}H_7O_3(OC_2H_3O)_3$, über, welcher auch durch Oxydation des Tetraacetylcöruleïns gebildet wird. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Phenylanthracen. Durch Chlorkalk wird es rasch entfärbt.

Cöruleïn S [B], [By], [M]:

$$C_{20}H_{10}O_{12}S_2Na_2 = C_{20}H_8O_6 + 2\,NaHSO_3.$$

Cöruleïn verbindet sich nach L. Durand (1878) mit Natriumdisulfit zu einer in Wasser löslichen Verbindung. Dieselbe wurde früher erst bei der Darstellung der Druckfarbe für den Zeugdruck hergestellt.

Seit längerer Zeit wird jedoch das lösliche Cöruleïn bereits in den Farbenfabriken hergestellt und als Cöruleïn S, Anthracengrün oder Alizaringrün in den Handel gebracht.

Es bildet ein schwarzes Pulver oder eine Paste. In Wasser ist es in der Kälte wenig, leichter beim Kochen mit schmutzig grünbrauner Farbe löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure entweicht schweflige Säure. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung eine olivengrüne Fällung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit dunkelbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein schwarzer Niederschlag.

Anwendung von Cöruleïn und Cöruleïn S. Wie bereits oben erwähnt wurde, kommt das Cöruleïn in zwei Formen in den Handel, und zwar entweder als unlösliches Cöruleïn, als schwarze Paste von 10 bis 20 Proc. Trockengehalt, oder als lösliches Cöruleïn S, in Pulver- oder Pastenform. Es wird namentlich in der Zeugdruckerei zur Hervorbringung echter, olivengrüner Nüancen angewendet. Früher diente es besonders in der Baumwollendruckerei; für Wolle wurde es 1880 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik empfohlen.

I. Auf Baumwolle.

Nach Hummel-Knecht kann man das unlösliche Cöruleïn mit einer Mischung von Ammoniak und Zinkstaub in Cöruleïn umwandeln und letzteres wie eine Indigoküpe zum Grünfärben benutzen.

Bei Anwendung des löslichen Cöruleïns muss die Baumwolle zuerst mit Thonerde-, Chrom-, Eisen- oder Zinnbeizen gebeizt werden und wird dann in der Lösung des Farbstoffs ausgefärbt. Dabei muss man darauf achten, dass man mit dem Färben bei niedriger Temperatur beginnt und diese allmählich bis auf 100° steigert. Während des Färbeprocesses entwickelt sich schweflige Säure und die Flüssigkeit wird grün und alkalisch.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt folgende Vorschrift zum Färben von Cöruleïn S (Paste) auf für Türkischroth präparirte Baumwolle.

Die Baumwolle wird wie für Türkischroth geölt und gebeizt, dagegen nicht abgekreidet.

Dem Färbebad wird das Cöruleïn S i Tg nebst der gleichen Menge Türkischrothöl F (auf den Farbstoff bezogen) zugesetzt, dasselbe dann langsam in einer Stunde zum Kochen erhitzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten, darauf in einer Lösung von 3 g Marseiller Seife in 1 Liter Wasser 1/4 Stunde gekocht, ausgewaschen und getrocknet.

Zum Aufdruck von Cöruleïn i Tg, Cöruleïn T i Tg und Cöruleïn S auf Baumwolle werden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik folgende Vorschriften empfohlen:

Die zu bedruckende Waare wird mit einer Lösung von

50 g Türkischrothöl F,
8 „ Krystallsoda,
1000 „ Wasser

präparirt und gut getrocknet.

Als Verdickung verwendet man:

1) Stärkeverdickung.

3 kg Weizenstärke,
5 „ Traganth 60 : 1000,
1,5 „ Olivenöl,
20 Liter Wasser.

2) Gummiverdickung.

1 kg Gummi arabicum,
1 Liter Wasser.

1. Cöruleïn i Tg.

Das Cöruleïn i Tg wird vor dem Aufdrucken zwei bis drei Tage oder länger mit Natriumbisulfit stehen gelassen, um es möglichst vollständig in die lösliche Cöruleïnnatriumbisulfitverbindung überzuführen. Man erkennt die vollständige Umwandlung an der grünen, nicht mehr schwarzen Farbe des Teiges.

Ansatz.

4 kg Cöruleïn von 20 Proc.,
1 „ Natriumbisulfit 38 bis 40° B.

oder

6 kg Cöruleïn I.,
1 „ Natriumbisulfit von 38 bis 40° B.

Druckfarbe.

a) für dunklere Nüancen:

200 g	Cöruleïn 20 Proc. Ansatz,
32 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g	Stärkeverdickung,
1000 g	

oder

280 g	Cöruleïn I. Ansatz,
32 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
688 g	Stärkeverdickung,
1000 g.	

b) für hellere Nüancen:

100 g	Cöruleïn 20 Proc. Ansatz,
16 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
884 g	Gummiverdickung,
1000 g	

oder

140 g	Cöruleïn I. Ansatz,
16 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
844 g	Gummiverdickung,
1000 g.	

Trocknen, zwei Stunden bei 1/2 Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

2. Cöruleïn S i Tg.

Das Cöruleïn S i Tg ist der fertige Cöruleïn-Ansatz und wird sofort, ohne vorherige Behandlung mit Bisulfit, zum Druck angewandt.

Druckfarbe.

a) für dunklere Nüancen:

200 g	Cöruleïn S i/Tg,
32 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g	Stärkeverdickung,
1000 g.	

b) für hellere Nüancen:

100 g	Cöruleïn S i Tg,
16 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
884 g	Gummiverdickung,
1000 g.	

Trocknen, zwei Stunden bei 1/2 Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

3. Cöruleïn S.

Das Cöruleïn S i P wird vor dem Zugeben der Verdickung mit Wasser angerührt und so in Lösung gebracht.

Druckfarbe.

a) für dunklere Nüancen:

50 g	Cöruleïn S, angerührt mit
150 „	Wasser,
32 ccm	essigsaures Chrom von 20° B.,
768 g	Stärkeverdickung,
1000 g.	

b) für hellere Nüancen:

25 g	Cöruleïn S, angerührt mit
75 ccm	Wasser,
16 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
884 g	Gummiverdickung,
1000 g.	

Trocknen, zwei Stunden bei 1/2 Atmosphäre dämpfen, waschen und seifen.

II. Auf Wolle.

Um Wolle mit Cöruleïn zu färben, wird dieselbe zunächst mit 2 Proc. Kaliumdichromat gebeizt. Zu diesem Zwecke kocht man sie im Chromatbade tüchtig an, nimmt sie dann aus dem Bade heraus und lässt sie kalt werden. Sie wird sodann in einem besonderen Bade mit Cöruleïn S ausgefärbt. Es ist vortheilhaft,

Weinstein, Weinsäure oder Oxalsäure zu dem Beizbade zu geben (Vergl. Färben von Wolle mit Alizarinblau.)

Mit 2 Proc. Cöruleïn S erhält man ein helles Salbeigrün, mit 5 Proc. ein mittleres Olivengrün, mit 10 Proc. ein sehr dunkles Grün, beinahe Schwarz.

Zum Aufdruck auf Wolle empfiehlt die Badische Anilin- und Sodafabrik folgende Vorschrift:

100 g	Cöruleïn S i/Tg, angerührt mit
100 „	Wasser,
30 „	Oxalsäure, gelöst in
50 „	Wasser,
40 „	essigsaures Chrom von 20° B.,
50 „	Glycerin,
630 „	Stärkeverdickung,
1000 g.	

7. Acridinfarbstoffe.

Das Acridin: $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix} \right\} C_6H_4$, resp. das Phenylacridin

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ N \end{matrix} \right\} C_6H_4,$$

ist die Muttersubstanz für die Chrysaniline und Benzoflavine. Das einfachste Chrysanilin, das p-Chrysanilin: $C_{19}H_{15}N_3$, ist ein Diamidophenylacridin; mit demselben ist das einfachste Benzoflavin isomer. Die Constitution dieser beiden Farbstoffe wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

N, NH_2, C, NH_2

(p-Chrysanilin)

NH_2, N, NH_2, C

(Benzoflavin)

Chrysaniline.

Nicholson[1]) entdeckte in den Mutterlaugen der nach dem Arsensäureverfahren erhaltenen Fuchsinschmelze einen gelben Farbstoff und bezeichnete denselben als Chrysanilin. A. W. Hofmann[2]) untersuchte den Farbstoff näher und stellte fest, dass er die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_3$ besitzt. Derselbe[3]) studirte 1869 auch die daraus entstehenden methylirten Producte.

Die Bildung des Chrysanilins wurde auch bei der Fuchsinfabrication nach dem Nitrobenzolverfahren beobachtet.

O. Fischer und G. Körner[4]) isolirten 1884 aus einem als Phosphin in den Handel kommenden Salz des Chrysanilins eine Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_3$ und untersuchten dieselbe in eingehender Weise. Sie bezeichneten dieselbe als Chrysanilin und fanden, dass sie als Diamidophenylacridin zu betrachten ist, indem sie beobachteten, dass beim Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff Phenylacridin entsteht.

Durch Oxydation des aus o-Nitrobenzaldehyd und Anilin gebildeten Triamidotriphenylmethans mit Arsensäure bei 180 bis 200° gelang es ihnen Chrysanilin zu erhalten.

$$\text{Phosphin: } C_{19}H_{16}N_4O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ \\ [2]C[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]NH_2.HNO_3.$$
$$\begin{matrix}[1]\\ C_6H_4[4]NH_2\end{matrix}$$

Das technische Präparat, welches aus den Mutterlaugen der Fuchsindarstellung nach dem Arsensäureverfahren oder Nitrobenzolverfahren isolirt wird, und welches auch unter den Namen Chrysanilin, Ledergelb, Philadelphiagelb etc. in den Handel kommt, ist das Nitrat des Diamidophenylacridins, gemengt mit den Nitraten homologer Basen.

Genauer untersucht sind besonders die Basen von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_3$ (p-Chrysanilin) und $C_{20}H_{17}N_3$ (Chrysanilin). Nach Girard, de Laire und Chapoteaud[5]) sollte mit letzterem eine Base von der Formel $C_{21}H_{21}N_3$ (Chrysotoluidin) identisch oder isomer (?) sein, welche durch Oxydation von p-To-

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1863, S. 33; Dingl. (1863) **168**, 133. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1863, S. 33; Jahresb. 1862, S. 346; Chem. Centralbl. 1862, S. 348. — [3]) Ber. (1869) **2**, 378. — [4]) Ber. (1884) **17**, 203; vergl. R. Anschütz, Ber. (1884) **17**, 433; W. Hess und Aug. Bernthsen, Ber. (1885) **18**, 689. — [5]) Ch. Girard et G. de Laire, Traité des dérivés des la houille (Paris, G. Masson, 1873), p. 515.

luidin entsteht. p-Chrysanilin: $C_{19}H_{15}N_3$, wurde von O. Fischer und G. Körner aus roher Phosphinbase durch Extraction mit Benzol isolirt. Es krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in goldgelben, sternförmig gruppirten Blättchen oder Nadeln; die benzolfreie Base wird aus verdünntem Alkohol in langen, goldgelben Nadeln erhalten. Sie destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Beim Erhitzen mit 3 bis 4 Thln. concentrirter Salzsäure auf 180° geht sie nach W. Claus[1]) glatt in Salmiak und p-Chrysophenol: $C_{19}H_{13}N_2O$, über, welches aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbrothen Nadeln krystallisirt und sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien zu Salzen verbindet. Essigsäureanhydrid[2]) führt das p-Chrysanilin in Diacetyl-p-chrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, über, welches mit Säuren sich zu einsäurigen Salzen vereinigt. Das salzsaure Diacetyl-p-chrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2 . HCl$, ist in heissem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in verdünnter Salzsäure. Das salpetersaure Diacetyl-p-chrysanilin: $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2 . HNO_3$, ist in kaltem Wasser schwer löslich. Durch Kochen der aus p-Chrysanilin erhaltenen Diazoverbindung mit Alkohol entsteht Phenylacridin.

Chrysanilin: $C_{20}H_{17}N_3$.

Das Chrysanilin wird neben p-Chrysanilin aus den Mutterlaugen der Fuchsindarstellung mit Hülfe von Salpetersäure isolirt. Zu diesem Zweck löst man die aus den genannten Mutterlaugen mit Alkalien abgeschiedenen harzigen Substanzen in verdünnter Salpetersäure auf und überlässt die Lösung der Krystallisation, welche gewöhnlich erst nach längerem Stehen eintritt. Die auskrystallisirenden Nitrate werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Base wird aus den Salzen durch vorsichtiges Ausfällen bei mässiger Temperatur abgeschieden, abfiltrirt und vorsichtig getrocknet. Anderenfalls tritt leicht Verharzung ein.

Die Base bildet ein amorphes Pulver von der Farbe des chromsauren Bleies, welches wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether oder Benzol ist. Sie bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen die Nitrate: $C_{20}H_{17}N_3 . HNO_3$ und $C_{20}H_{17}N_3 . 2HNO_3$, sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das Phosphin dient besonders zum Färben von Leder.

---

[1]) Ber. (1884) 17, 203. — [2]) Ibid. (1884) 17, 433.

Benzoflavin: H_2N — N — $NH_2 . HCl$
H_3C — C — CH_3

Die allgemeine Herstellungsmethode dieser von Rudolph[1]) entdeckten Farbstoffclasse ist folgende.

Zunächst wird Benzaldehyd mit m-Toluylendiamin zu Tetra-amidoditolylphenylmethan: $C_6H_5 . CH \begin{cases} C_6H_2(CH_3) \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \\ C_6H_2(CH_3) \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \end{cases}$, condensirt. Letzteres wird mit Salzsäure erhitzt, wobei unter Abspaltung von Ammoniak Diamidohydrodimethylphenylacridin:

$C_6H_5 . CH \begin{cases} C_6H_2(CH_3) \begin{cases} NH_2 \\ \end{cases} \\ C_6H_2(CH_3) \begin{cases} \\ NH_2 \end{cases} \end{cases} NH$, die Leukobase des Benzoflavins entsteht. Hieraus wird das Benzoflavin durch Oxydation dargestellt:

NH_2 NH_2 NH_2 NH_2
H_3C CH CH_3
C_6H_5
(Tetra-amidoditolylphenylmethan)

NH_2 —NH— NH_2
CH
C_6H_5
(Diamidohydrodimethylphenyl-acridin)

N
NH_2 NH_2
C
C_6H_5
(Benzoflavin)

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 43714.

I. Darstellung des Monobenzylidenmetatoluylendiamins.

12 kg Metatoluylendiamin werden mit Wasser angerieben und mit 10,6 kg Benzaldehyd versetzt. Die Masse erwärmt sich und scheidet die neue

[1]) D. R.-P. Nr. 43714.

Verbindung als halbflüssiges Harz ab, das nach und nach ganz hart wird. Dasselbe wird gepulvert, ausgewaschen und getrocknet.

II. Darstellung des Tetraamidoditolylphenylmethans.

75 kg Monobenzylidenmetatoluylendiamin und 85 kg schwefelsaures Metatoluylendiamin werden mit 500 kg Wasser so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und die gebildete Leukobase mit Alkalien gefällt.

Anstatt zunächst das Monobenzylidenmetatoluylendiamin abzuscheiden und dann mit einem Salze des Metadiamins zu condensiren, kann man auch die Darstellung der Tetraamidobasen in einer Operation vornehmen. Es kann dies auf verschiedene Art ausgeführt werden, wofür nachfolgend zwei Beispiele:

a) 48 kg schwefelsaures Metatoluylendiamin werden mit 20 kg 40 procentiger Natronlauge und 30 Liter Wasser zusammengerieben: zu dem entstandenen Brei fügt man 10.6 kg Benzaldehyd in 24 kg Alkohol von 95° T. und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet.

b) 61 kg Metatoluylendiamin und 98 kg seines salzsauren Salzes werden in 200 kg Alkohol gelöst und mit 53 kg Benzaldehyd versetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt worden ist, beginnt die Ausscheidung des in Alkohol sehr schwer löslichen salzsauren Salzes der Tetraamidobase. Sobald diese Ausscheidung aufgehört hat, lässt man die breiartig erstarrte Masse erkalten und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol gewaschene salzsaure Salz der neuen Base ist bei Anwendung reiner Materialien vollkommen rein und zur weiteren Verarbeitung geeignet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel ($C_{21}H_{24}N_4$. 2 H Cl).

III. Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins.

1 kg des salzsauren Tetraamidoditotylphenylmethans wird mit 5 kg einer 15 procentigen Salzsaure in einem Druckkessel mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Kesselinhalt aus einem festen Kuchen feiner, röthlich gefärbter Nadeln des salzsauren Hydrodiamidodimethylphenylacridins, welches ohne Weiteres zur Farbstoffdarstellung verwandt werden kann.

Die Zusammensetzung der Hydrobase wird durch die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ ausgedrückt. Die Salzsäure lässt sich hierbei durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink etc. ersetzen.

IV. Darstellung des Farbstoffs.

Das Hydrodiamidodimethylphenylacridin wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in das Diamidodimethylphenylacridin übergeführt, so dass bei dem Versuche, die Salze der Hydrobase umzukrystallisiren, stets Farbstoffbildung eintritt. Wenn es nun auch gelingt, mittelst Durchleiten von Luft durch die Lösungen der Hydrobase Farbstoff darzustellen, so kommt man

doch rascher zum Ziele, wenn man gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man eine verdünnte, salzsaure und Chlorzink enthaltende Lösung von 100 kg Hydrobase mit 350 kg einer 30procentigen Eisenchloridlösung in der Kälte versetzt; der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber, voluminöser Niederschlag ab, den man abfiltrirt, presst und trocknet. Die Farbstoffbase besitzt die der Formel $C_{21}H_{19}N_3$ entsprechende Zusammensetzung.

An Stelle des Metatoluylendiamins lässt sich zum Zwecke der Darstellung eines Benzoflavins auch Metaphenylendiamin verwenden. Das Verfahren ist in diesen Fällen dasselbe, wie es oben beschrieben worden ist.

Das Benzoflavin bildet ein bräunlich orangegelbes Pulver, welches in Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Alkohol löst es gelb und mit grüner Fluorescenz.

Es färbt tannirte Baumwolle, Seide und Wolle.

8. Nitrosofarbstoffe.

(Chinonoximfarbstoffe.)

Die Nitrosoderivate der Phenole bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Phenole. Sie entstehen ferner durch Kochen von Chinonen mit salzsaurem Hydroxylamin. Auf Grund der letzteren Bildungsweise betrachtet man gewöhnlich die Nitrosoverbindungen als Chinonoxime[1]. Im Folgenden sind Formeln gebraucht worden, welche der letzteren Auffassung Rechnung tragen.

Aus denjenigen Phenolen, welche die Hydroxylgruppe nur einmal enthalten, werden durch salpetrige Säure nur Mononitrosophenole gebildet. Resorcin und Orcin erzeugen hingegen Dinitrosoderivate[2]; dagegen liefern das 2,6- und 2,7-Dioxynaphtalin nur Mononitrosoproducte (Clausius). Nitrosophenole können auch durch Kochen von Nitrosoderivaten tertiärer Basen mit Alkalien gewonnen werden; z. B. Nitrosophenol aus Nitrosodimethylanilin neben Dimethylamin.

Durch Oxydationsmittel werden die Nitrosoderivate in Nitroverbindungen, durch Reductionsmittel in Aminbasen verwandelt.

Die Nitrosophenole verbinden sich mit Phenolen in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zu Farbstoffen (Liebermann'sche Reaction), deren Constitution noch nicht sicher feststeht. Essigsaures Anilin liefert mit Nitrosophenol Oxyazobenzol neben Azophenin: $C_{36}H_{29}N_5O$ (Schmelzp. 224°).

Die meist gelb gefärbten Nitrosophenole färben direct nur wenig. Die von den o-Chinonen derivirenden Nitrosophenole[3])

[1]) Ber. (1884) 17. 213, 801, 2060, 2581; (1885) 18. 568, 2224; (1886) 19. 340. — [2]) Ann. (1880) 203. 301. — [3]) Otto Hofmann, Ber. (1885) 18. 46.

liefern jedoch mit einigen Metalloxyden Eisen, Kobalt, Chrom, mit welchen Fasern imprägnirt sind, gefärbte beständige Lacke [1]), worauf ihre Anwendung beruht.

Die wichtigsten Farbstoffe dieser Art sind Solidgrün (Dinitrososesorcin, Dichinoyldioxim), Gambin Y (Nitroso-β-naphtol, β-Naphtochinonoxim), Dioxin (β-Oxy-naphtochinonoxim) und Naphtolgrün.

Die Nitrosoverbindungen des Phenols und der Salicylsäure (D. R.-P. Nr. 48491) finden keine Verwendung.

```
                             O
                             ‖
                            / \ ⁄N.OH
Solidgrün O in Teig:       |   |          .
                           |   |
                            \ / \\O
                             ‖
                            N.OH
```

Der auch unter den Namen Dunkelgrün, Chlorin, Russischgrün, Resorcingrün, Nitrosoresorcin, Elsässergrün, Echtgrün in den Handel kommende Farbstoff ist Dinitrosoresorcin [2]) (Dichinoyldioxim) und wird durch Einwirkung von salpetriger Säure Natriumnitrit und Schwefelsäure, resp. Essigsäure auf Resorcin dargestellt.

Darstellung. 30 kg Resorcin werden in einer kalten Lösung von 32 kg Schwefelsäure in 750 Liter Wasser aufgelöst und zur Abkuhlung mit 300 kg Eis versetzt. In diese Mischung lasst man langsam eine Losung von 40 kg Natriumnitrit in 100 Liter Wasser unter gutem Ruhren einfliessen, worauf sich das Dinitroresorcin in Form eines feinen graugelben Teiges abscheidet, die saure noch salpetrige Saure enthaltende Flussigkeit wird abfiltrirt, der Ruckstand ausgewaschen, ausgepresst und durch Anruhren mit Wasser auf die verlangte Starke (20, 30 oder 50 Proc.) gebracht.

Um festes Dinitrosoresorcin zu reinigen, wird es aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Das Dinitrosoresorcin ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, leichter löslich in heissem Wasser oder heissem verdünnten Alkohol, woraus es beim Erkalten mit 2 Mol. H_2O in gelblichgrauen oder gelblichbraunen, glänzenden Krystallblättchen krystallisirt. Das Handelsproduct bildet eine Paste oder ein bräunlichgraues Pulver. In Aether oder Benzol ist es unlöslich. Bei 100° findet nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme statt, bei 115° verpufft es.

---

[1]) In den Lacken sind die Metalle durch die üblichen Reagentien nicht erkennbar. — [2]) Fitz, Ber. (1875) 8, 631; vergl. Ber. (1887) 20, 1667, 3157; (1888) 21, 1465; D. R.-P. Nr. 65049.

Die heissen Lösungen des Dinitrosoresorcins werden an der Luft stark gebräunt. Von verdünnter Salpetersäure wird es selbst in der Kälte in Trinitroresorcin umgewandelt, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es sehr leicht in Diamidoresorcin über.

Salze. Das Dinitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure, welche aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure und aus den essigsauren Salzen theilweise die Essigsäure austreibt. Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich, die übrigen Salze sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge. Beim Einleiten von Kohlensäure in das neutrale Natronsalz scheidet sich das saure Natronsalz: $C_6H_2O_2 . NOH . NONa$, als krystallinisches, schon dunkelgrünes Pulver ab. Das in derselben Weise dargestellte saure Ammoniaksalz bildet ein krystallinisches, grünlichbraunes Pulver.

Anwendung. Das Dinitrosoresorcin wurde von Ph. Greiff[1]) zuerst zum Färben und Drucken von Baumwolle auf Eisenbeize, womit es einen grünen Lack bildet, verwendet. Das Präparat wurde zu diesem Zweck von Durand und Huguenin (seit 1882) dargestellt. Es wird als Eisensalz (Solidgrün) auch in der Stückfärberei benutzt. Es giebt auf Eisenbeize hübsche, seifen- und lichtechte Dunkelgrüne. Es muss in neutralem oder ganz schwach saurem Bade gefärbt werden. Da es in kalkhaltigem Wasser nicht zieht, so muss man den Kalk mit etwas Essigsäure abstumpfen. Mit Campeche zusammen giebt es ein schönes und echtes Schwarz. Durch Reserviren der Beize oder Enlevage derselben kann man weisse Muster auf gefärbtem Grunde erhalten. Die mit Dinitrosoresorcin erhaltenen gefärbten Muster können mit Zinnsalz und Salzsäure geätzt werden, jedoch ist das so erhaltene Weiss nicht recht schön.

Gambin R: [Strukturformel: Naphthalinring mit O (=O) und N.OH] .

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol wird ein Gemenge von α-Nitroso-α-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol[2]) erhalten, wovon das letztere das Hauptproduct (Gambin R) bildet. Das α-Nitroso-α-naphtol entsteht beim Kochen einer alkoholischen

[1]) Durand, Romeus J. 1886, S. 74; vergl. Lehne, Nr. 192; Handb. S. 868. — [2]) Fuchs, Ber. (1875) 8, 625, 1026; Worms, ibid. (1882) 15, 1816; Goldschmidt, ibid. (1884) 17, 215, 801; H. Goldschmidt und H. Schmidt, ibid. (1884) 17, 2065; Ilinski, ibid. (1884) 17, 2589; Henriques und Ilinski, ibid. (1885) 18, 706.

Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit α-Naphtochinon, das β-Nitroso-α-naphtol auf dieselbe Weise aus β-Naphtochinon.

Darstellung. Eine Lösung von 1 Thl. käuflichem α-Naphtol und 1 Thl. Chlorzink in 6 Thln. Alkohol wird zum Sieden erhitzt, mit einer wasserigen Lösung von 0,5 Thln. Natriumnitrit versetzt, zwei bis drei Stunden in lebhaftem Sieden erhalten und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des β-Nitroso-α-naphtols ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien α-Nitroso-α-naphtols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt ab und wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach. Das Filtrat enthalt neben α-Nitroso-α-naphtol das unzersetzte α-Naphtol. Auf Zusatz von 3 bis 4 Vol. Wasser fällt sofort nur das erstere aus und wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, aus welcher das α-Naphtol später auskrystallisirt. Der Rückstand, welcher die beiden Isomeren enthält, wird mit alkoholischem Kali behandelt und nach einigem Schütteln abfiltrirt. Das Kalisalz des β-Nitroso-α-naphtols bleibt zurück, wird mit Alkohol ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei das β-Nitroso-α-naphtol sich abscheidet. Die alkoholische Lösung wird mit dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser zersetzt und liefert auf Zusatz von Salzsäure das α-Nitroso-α-naphtol. Aus 100 kg Naphtol entstehen 50 g β- und 40 g α-Nitroso-α-naphtol.

α-Nitroso-α-naphtol:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH)-CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]C(NO)=CH\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CO \qquad\quad CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ [2]CN.OH-CH\end{array}\right. ,$$

ist leicht in Aceton, Aether, Alkohol oder Holzgeist, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, heissem Benzol oder Toluol löslich und bildet Nadeln, die bei 190° Zersetzung erleiden. Mit den Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

β-Nitroso-α-naphtol:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C(OH)=C(NO) \\ \qquad\qquad\quad | \\ [2]CH=\!=\!=CH\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CO-C=NOH \\ \qquad\qquad | \\ [2]CH=CH\end{array}\right. .$$

ist fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, bei 152° schmelzenden, gelben Nadeln. Es ist leicht in Holzgeist, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Aether löslich. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit intensiv rother Farbe löslich. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure auf 150° geht es in die bei 78° schmelzende Verbindung $C_{10}H_6N_2O$ über, welche auf dieselbe Weise aus Nitroso-β-naphtol erhalten wird.

Beide Nitrosonaphtole gehen bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium in Nitro-α-naphtole über.

Salpetersäure verwandelt sie in das gleiche Dinitro-α-naphtol und dann in Phtalsäure. Bei der Reduction werden sie in Amido-α-naphtole verwandelt.

Nur das β-Nitroso-α-naphtol ist geeignet, mit Beizen gefärbte Lacke zu bilden, von welchen die Eisenverbindung grün, die Chromverbindung braun ist. Es dient in Form einer grünlichgelben Paste besonders zum Färben von Wolle.

Die Nitrosonaphtole lösen sich in einfach kohlensauren Alkalien leicht auf. Leitet man in eine solche Lösung Kohlensäure, so scheidet sich das betreffende Nitrosonaphtol quantitativ aus. Beim Erhitzen tritt wieder Lösung ein. Das α-Nitroso-β-naphtol[1]) und das β-Nitroso-α-naphtol liefern in alkoholischer Lösung mit Kobaltchlorür kobalthaltige, chlorfreie Verbindungen, welche gegen concentrirte Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reductionsmittel beständig sind und das Kobalt erst bei der Digestion mit Schwefelammonium abgeben. α-Nitroso-α-naphtol giebt eine derartige Verbindung nicht. Der mit α-Nitroso-β-naphtol erhaltene Körper hat die Zusammensetzung $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$. Mit Nickelsalz entsteht eine Verbindung von der Formel $[C_{10}H_6O(NO)]_2Ni$, welche durch Salzsäure zersetzt wird. Auf dieses verschiedene Verhalten haben Ilinski und G. v. Knorre[2]) eine Trennungsmethode von Nickel und Kobalt begründet.

N.OH

O

Gambin Y: .

Der auch unter dem Namen Elsässer Grün J in Form einer olivengrünen Paste in den Handel kommende Farbstoff ist

α-Nitroso-β-naphtol [β-Naphtochinonoxim[3])]:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CH = CH \\ \qquad\qquad | \\ [2]C(NO) = C.OH\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CH \quad CH \\ \qquad\qquad | \\ [2]C(N.OH)-C=O\end{array}\right. .$$

Das β-Naphtol liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure nur ein Nitroso-β-naphtol.

Darstellung. Zu einer kochenden Lösung von 20 Thln. β-Naphtol und 15 Thln. Chlorzink in 120 Thln. Spiritus wird eine concentrirte, wässerige Lösung von 10 Thln. Natriumnitrit gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald roth und scheidet nach kürzerem Kochen das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols ab. Dasselbe wird nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Anrühren mit ca. 200 Thln. Wasser

---

[1]) Ber. (1884) 17, 2592. — [2]) Ibid. (1885) 18, 699. — [3]) Fuchs, Ber. (1875) 8, 1026; Stenhouse und Groves, Ann. (1877) 189, 145; H. Köhler, Ber. (1883) 16, 3080. R. Henriques und M. Ilinski Ber. (1885) 17, 704; v. Kostanecki, Ber. (1887) 20, 3147; D. R.-P. Nr. 82097.

mit einer Lösung von 20 Thln. Aetznatron kurze Zeit digerirt, bis sich Alles in das grüne krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Man lässt erkalten, filtrirt das Natriumsalz ab, wäscht es mit wenig Wasser aus und zersetzt es in der Kälte mit nicht zu verdünnter Salzsäure. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast reines Nitrosonaphtol, welches durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Schwefelsäure weiter gereinigt werden kann. Die Ausbeute beträgt 110 bis 115 Proc. des angewandten β-Naphtols (A. Henriques und M. Ilinski).

Es ist wenig in Wasser, leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol Aether, Eisessig und heissem Alkohol (in 42 Thln. bei 13⁰) löslich und krystallisirt in dünnen Blättchen oder kurzen, dicken, orangebraunen Prismen, die bei 109,5⁰ schmelzen. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Nitro-β-naphtol. Durch Schwefelammonium entsteht Amido-β-naphtol.

Das reine Nitroso-β-naphtol ist mit den Wasserdämpfen leicht und vollständig flüchtig. In unreinem Zustande verharzt es jedoch zum grössten Theil beim Kochen mit Wasser.

Das Kalisalz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen grünen, metallglänzenden Blättchen. Das Natronsalz ist ziemlich schwer in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und in verdünnter Natronlauge.

Dioxin: (Strukturformel: Naphtalinring mit HO, =N.OH und =O)

Der auch unter dem Namen Gambin B in den Handel kommende Farbstoff wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 2, 7-Dioxynaphtalin erhalten [1]).

Darstellung. 16 g 2, 7-Dioxynaphtalin werden mit 23 g Natronlauge und Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 100 ccm Normalnitritlösung (entsprechend 1 Mol. $NaNO_2$) und dann unter Kühlung mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird das ausgeschiedene Nitrosoproduct, das eine rothbraune, amorphe Masse darstellt, abfiltrirt. Die Ausbeute beträgt 18 g. — Behandelt man 2, 6-Dioxynaphtalin in derselben Weise, so erhält man ebenfalls ein Mononitrosoderivat. Aus beiden Dioxynaphtalinen wird durch die doppelte Menge Nitrit auch nur ein Mononitroproduct erhalten.

Rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol mit gelbrother Farbe lösliche Paste, welche mit Eisen gebeizte Zeuge grün, mit Chrom gebeizte braun färbt.

---

[1]) Clausius, Dissertation 1889, D. R.-P. Nr. 55204, vergl. D. R.-P. Nr. [illegible], [illegible]

Naphtolgrün B:

```
                  N—O—Fe—O.N
                  ‖           ‖
        /\  /\  //O     O\\  /\  /\
       |   |    |          |       |
NaO3S  \/  \/                \/  \/  SO3Na,
```

wurde 1883 von Otto Hoffmann[1]) durch Einwirkung von Eisensalzen auf die aus der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure hergestellte Nitrosonaphtolsulfosäure dargestellt (D. R.-P. Nr. 28065 und 28901). Es bildet das Eisennatriumsalz dieser Säure.

Nitroso-β-naphtolsulfosäure.

Wie bereits früher[2]) erwähnt wurde, entsteht diese Säure, wenn man die von Schäffer isolirte Sulfosäure des β-Naphtols mit salpetriger Säure behandelt. Man verfährt nach Meldola[3]) in der Weise, dass man moleculare Mengen eines Salzes der β-Naphtolmonosulfosäure und Natriumnitrit zusammenbringt und dieses Gemenge mit Salzsäure ansäuert.

Die Säure ist sehr löslich in Wasser. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat wird sie nicht in Phtalsäure verwandelt. Mit Zinn und Salzsäure geht sie in Amidonaphtolsulfosäure (Säure des Eikonogens) über, welche lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Letztere soll bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Phtalsäure liefern.

Wird das feingepulverte Kalk- oder Barytsalz der Nitrososäure zu einer Lösung von Resorcin in Eisessig gegeben und nach Zusatz von wenig Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine tiefblaue Farbe, welche bei grosser Verdünnung in Roth übergeht. Diphenylamin liefert eine ähnliche Farbe, welche beim Verdünnen bleibt, aber auf Zusatz von Alkali in Roth übergeht. Benzyl-α-Naphtylamin liefert ein schönes Roth.

Salze. Das Barytsalz: $C_{10}H_5NSO_5Ba + 2H_2O$, wird durch Ausfällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhalten und bildet grüne mikroskopische Nadeln, welche bei 240 bis 250° das Krystallwasser verlieren. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure geht es in das Salz von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NSO_5)_2Ba + H_2O$ über, welches lange, orangefarbene, goldglänzende Nadeln bildet. Es löst sich bei 30° in 50 Thln. Wasser. — Das in Wasser mässig lösliche Magnesiumsalz: $C_{10}H_5NSO_5Mg + 3H_2O$.

[1]) Ber. (1885) **19**, 46. — [2]) Bd. I. S. 225. — [3]) Chem. News **42**, 175. Chem. Soc. (1881) **1**, 40; Ber. (1880) **13**, 1994; (1881) **14**, 532.

bildet dunkelorangefarbige Nadeln. — Das Zinksalz: $C_{10}H_5NSO_5Zn + 3H_2O$, ist massig in kaltem Wasser löslich und kystallisirt in grossen, orangefarbigen Schuppen. — Das ockerfarbige Nädelchen bildende Bleisalz: $C_{10}H_5NSO_5Pb + H_2O$, ist in kochendem Wasser unlöslich.

Naphtolgrün B.

Darstellung. Nach dem Patent Nr. 28065 verfährt man, wie folgt. 27,5 kg nitroso-β-naphtolmonosulfosaures Natron (aus der Schäffer'schen Monosulfosäure) werden in 100 Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 20 Liter einer Eisenchloridlösung, welche 5 kg Fe_2Cl_6 enthält, unter Umrühren versetzt. Die zuvor gelbbraune Lösung färbt sich dunkelbraun und schliesslich tief braunschwarz. Nach mehrstündigem Stehen fällt man das überschüssige Eisen mit Alkali aus. Die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft. Um den grünen Farbstoff rein zu erhalten, kann man denselben aus verdünntem Alkohol krystallisiren oder die wässerige alkalische Lösung mit Bleisalzlösung niederschlagen, wodurch der Farbstoff in Form eines unlöslichen basischen Bleisalzes erhalten wird, welches, nachdem es durch Auswaschen gereinigt ist, mit kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure in das Alkalisalz oder in die freie Säure übergeführt wird.

Das Handelsproduct bildet ein dunkelgrünes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbgrüner Farbe löst. Beim Erhitzen auf dem Platinblech lässt es einen Rückstand von Schwefeleisen. Salzsäure bringt auf Zusatz zu der wässerigen Lösung keine wesentliche Veränderung hervor. Durch Natronlauge wird die wässerige Lösung mehr blaugrün gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Naphtolgrün B mit gelbbrauner Farbe. Auf Wasserzusatz entsteht eine gelbe Lösung, welche mit rothem und gelbem Blutlaugensalz die Eisenreaction liefert.

Der Farbstoff wird zum Grünfärben von Wolle in saurem Bade in Gegenwart von Eisensalzen verwendet.

9. Oxyketonfarbstoffe.

Diese Classe von Farbstoffen ist dadurch charakterisirt, dass ihre Repräsentanten einen Benzolrest enthalten, welcher einerseits mit einer oder zwei CO-Gruppen, andererseits mit zwei in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen verbunden ist. Diese befähigen derartige Farbstoffe, mit Beizen (Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde) gefärbte Lacke zu bilden, welche sich durch grosse Echtheit auszeichnen. Die Oxyketonfarbstoffe sind daher sämmtlich Beizenfarbstoffe und gehören zu den echtesten Theerfarbstoffen, so dass einige Farblacke aus denselben (Krapplack, Alizarinlack) sogar in der Oelmalerei und Pastellmalerei Verwendung finden.

Der bekannteste und wichtigste Oxyketonfarbstoff ist das jetzt ausschliesslich aus dem Anthracen des Steinkohlentheers hergestellte Alizarin (Dioxyanthrachinon). Um an die Echtheit des Alizarins zu erinnern, werden einige Oxyketonfarbstoffe ebenfalls als Alizarinfarbstoffe bezeichnet (Alizaringelb, Alizarinschwarz), obwohl dieselben nicht Abkömmlinge des Alizarins sind, überhaupt gar nicht vom Anthracen stammen und nichts mit dem Alizarin in chemischer Beziehung zu thun haben.

a) Monoketone.

Alizaringelb C [B].

Unter diesem Namen kommt das Gallacetophenon: $CH_3 . CO . C_6H_2(OH)_3$, in den Handel, welches von Nencki und Sieber[1]) durch Erhitzen von Eisessig mit Pyrogallol und Chlorzink dargestellt wurde. Es färbt mit Thonerde gebeizte Baumwolle gelb, mit Chromoxyd gebeizte Baumwolle braun.

Alizaringelb A [B]: $C_6H_5 . CO . C_6H_2(OH)_3$,

entsteht nach Bohn durch Condensation von Benzoësäure oder Benzotrichlorid mit Pyrogallol und kommt als graugelbe, in kochendem Wasser lösliche Paste in den Handel. Es färbt mit Thonerde oder Kalk gebeizte Baumwolle echt goldgelb.

Alizarinschwarz S [B],

ist die Natriumbisulfitverbindung des Naphtazarins (Dioxynaphtochinons):

O
OH
HO
O

Es entsteht beim Erhitzen von Dinitronaphtalin in einer Lösung von rauchender Schwefelsäure mit Schwefel und Behandeln des so gebildeten Dioxynaphtochinons mit Natriumbisulfit.

Das Handelsproduct ist eine schwarze Paste. Es färbt mit Chromoxyd gebeizte Wolle schwarz.

---

[1]) J. pr. Ch. (1881), N. F. 23, 538.

Auch das nach Bohn durch gemässigte Oxydation von Gallussäure erhaltene Galloflavin gehört wahrscheinlich zu den Oxyketonfarbstoffen.

b) Diketone.

Dioxyanthrachinone.

```
                      OH
           CO
    /\    /  \    /\ 
   /  \  /    \  /  \ OH
Alizarin: |    |        |    |     .
  |    |        |    |
   \  /  \    /  \  /
    \/    \  /    \/
           CO
```

Geschichte[1]). Das Alizarin ist ein Farbstoff, welcher mit Beizen schöne und echte rothe, violette, braune und schwarze Farben erzeugt. Es konnte früher nur aus dem Krapp und den daraus darstellbaren Präparaten gewonnen werden. Seit dem Jahre 1868 wird es jedoch künstlich aus dem Anthracen des Steinkohlentheers im Grossen bereitet.

Fig. 3.



Rubia tinctorum (Färberröthe).

Der Krapp (englisch *madder*, französisch *garance*) ist die gemahlene Wurzel einiger Pflanzen der Gattung *Rubia* aus der Familie der *Rubiaceen*, besonders von *Rubia tinctorum L.* (Färberröthe) (Fig. 3) (südliches, mittleres und westliches Europa), *Rubia peregrina* (Orient) und *Rubia munjista Roxb.* (Nepal, Bengalen, Japan).

Die ungemahlene Wurzel führt die Namen Lizari oder Alizari. Nach Plinius, Dioskorides u. A. wurde der Krapp (*rubia*)

---

[1]) R. Wagner, Theorie und Praxis der Gewerbe (1862) 4, 456; Bolley, Die Technologie der Spinnfasern etc. (Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn) S. 97; Post, Grundriss der chemischen Technologie 2, 456, 63; Perkin, Monit. scientif. (1879) [3] 9, 971; Journ. of the society of

schon im Alterthum zum Färben benutzt. Später nannte man ihn *varantia*, woraus *garance* entstanden. Im siebenten Jahrhundert sollen sowohl Krapp als damit gefärbte Zeuge zu St. Denis bei Paris im Handel gewesen, und von Karl dem Grossen soll der Anbau der Färberröthe befördert worden sein. Darauf verschwindet jedoch die Pflanze aus Frankreich, um dann erst später wieder aufzutauchen. In grösserem Maassstabe wurde die Krapppflanze erst im 16. Jahrhundert cultivirt und zwar zunächst in Holland und in Schlesien bei Breslau. Nach Schlesien soll sie 1507 von Huller eingeführt sein. In Frankreich, welches später einen sehr intensiven Krappbau betrieb, erscheint die Pflanze erst wieder im Jahre 1729 und zwar zunächst bei Hagenau im Elsass, welches damals zu Frankreich gehörte. Hier errichtete auch 1760 Hofmann die erste Krappmühle. In Avignon (Departement Vaucluse) in der Provence baute Johann Althen, ein Armenier, welcher 1756 nach Frankreich kam, die Färberröthe an. 1760 liess unter der Regierung Ludwig's XVI. der Minister Bertin Samen der Krapppflanze aus Cypern kommen, welche in der Provence und im Elsass vertheilt wurden. Bei dem für die Cultur der Pflanze sehr günstigen Boden und Klima nahm der Krappbau in diesen beiden Ländern bald solche Dimensionen an, dass man nach England schon im Jahre 1789 aus der Provence für drei Millionen Mark verkaufen und 1790 aus dem Elsass gegen 50000 Centner Krapp ausführen konnte. Während der Republik und des ersten Kaiserreichs stockte der Krappbau, und man war genöthigt, um die Bedürfnisse der Färbereien zu decken, Krapp aus Holland zu kaufen. Einen neuen Aufschwung erhielt die Krappcultur in Frankreich unter Louis Philipp durch die Einführung der mit Krapp gefärbten rothen Militärhosen.

Die Gesammtmenge des vor 1868 jährlich in allen Krappcultur treibenden Ländern erzeugten Krapps wird auf 70000 Tonnen geschätzt. In diesem Jahre machten Gräbe und Liebermann die epochemachende Entdeckung, dass der wichtigste Krappfarbstoff, das Alizarin, ein Derivat des im Steinkohlentheer vorkommenden Anthracens ist, weil es beim Erhitzen mit Zinkstaub in jenen Kohlenwasserstoff übergeht, und theilten diese Beobachtung am 24. Februar 1868 mit[1]. Kurze Zeit darauf, am 11. Mai 1868[2],

---

arts (1879) **27**, 572; Girardin, Leçons de chimie élémentaire (1875) **4**, 203; Neues Handwörterbuch der Chemie (Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn) (1881) **3**, 1133 (Artikel Krapp von Lunge); Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**, 291; Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 394; Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl., S. 116.

[1]) Ber. (1868) **1**, 49. — [2]) Ibid. (1868) **1**, 104.

berichteten sie, dass auch der Begleiter des Alizarins im Krapp, das Purpurin, bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen liefert. Am 11. Januar 1869[1]) zeigten sie an, dass ihnen die künstliche Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen gelungen sei.

Alizarin und Purpurin waren im Jahre 1826 von Robiquet und Colin[2]) aus dem Krapp isolirt und so benannt worden. Obwohl nun jährlich grosse Mengen von Krapp gewonnen wurden, und obwohl auch viele Chemiker sich mit dem Alizarin beschäftigten, so wurde dasselbe doch nicht gründlich untersucht und nicht einmal seine Formel genau festgestellt, da es Schwierigkeiten machte, den Farbstoff in reinem Zustande aus dem Krapp abzuscheiden und besonders auch von dem Purpurin zu trennen.

Es sei hier nur erwähnt, dass Gaultier de Claubry und Persoz[3]) den Körper als matière colorante rouge, Runge[4]) als Krapproth und Debus[5]) als Lizarinsäure beschrieben. Robiquet[6]), welcher zuerst das Alizarin analysirte, fand sogar schon die richtige Zusammensetzung, nämlich 70,09 Proc. C (berechnet 70,00) und 3,73 Proc. H (berechnet 3,33), er gab der Substanz jedoch wegen des damals zu hoch angenommenen Aequivalentes des Kohlenstoffs die Formel $C_{37}H_{24}O_{10}$, oder nach unseren heutigen Anschauungen $C_{37}H_{18}O_{10}$. Schiel[7]) gab ihm die Formel $C_{28}H_9O_9$ (resp. $C_{28}H_{18}O_9$). Debus: $C_{30}H_{10}O_9$ (resp. $C_{30}H_{20}O_9$). Nach Schunck[8]) kam dem Körper die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_4$ (resp. $C_{14}H_{10}O_4$) zu, während die von ihm mit sublimirtem Alizarin ausgeführten Analysen besser auf die richtige Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmen.

Schunck[9]) machte im Jahre 1848 die folgenschwere Entdeckung, dass das Alizarin bei der Oxydation in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_7$ (resp. $C_{14}H_{10}O_7$) übergeht, welche er als Alizarinsäure bezeichnete. In einem Berichte über die Arbeit von Schunck sprach Gerhardt[10]) 1849 die Vermuthung aus, dass diese Säure wahrscheinlich mit der von Laurent aus Naphtalin erhaltenen Phtalsäure identisch sei. Diese Annahme wurde von Wolff und Strecker[11]) 1850 bestätigt, und wiesen die Letzteren auf die grosse Aehnlichkeit des Alizarins mit der aus Naphtalin darstellbaren Chloroxynaphtalinsäure: $C_{10}H_5ClO_3$, hin, welche ebenfalls bei der Oxydation in Phtalsäure übergeht. In Folge dessen stellten sie für das Alizarin die Formel $C_{10}H_6O_3$ auf, mit welcher ein Theil früherer Analysen von Debus und Schunck (s. o.) übereinstimmte, betrachteten dasselbe als ein Naphtalinderivat und sahen die Chloroxynaphtalinsäure als Monochloralizarin an. Vergeblich versuchte Schunck[12]) 1852 nochmals, für die früher von ihm auf-

---

[1]) Ber. (1869) 2, 14. — [2]) Berzelius, Jahresb. (1828) 7, 265; Ann. chim. phys. 34, 225. — [3]) Ibid. 48, 69. — [4]) J. pr. Ch. (1835) 5, 374. — [5]) Ann. (1848) 66, 356. — [6]) J. pr. Ch. (1835) 6, 130. — [7]) Ann. (1846) 60, 79. — [8]) Ibid. (1848) 66, 196; vergl. über die ältere Literatur auch Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie, übersetzt von R. Wagner (1855) 3, 444. — [9]) Ann. (1848) 66, 189. — [10]) Compt. rend. von Gerhardt und Laurent f. 1849, p. 222. — [11]) Ann. (1850) 75, 12. — [12]) Ibid. (1852) 81, 348.

gestellte Formel $C_{14}H_{10}O_4$ einzutreten, die Ansicht von Strecker wurde als die richtige angesehen und allgemein anerkannt.

Strecker versuchte auch die Chloroxynaphtalinsäure in Alizarin durch Reduction umzuwandeln. Obgleich ihm dieses nicht gelang, so sprach er doch die Erwartung aus, dass man das Alizarin aus Naphtalin werde darstellen können. Letzteres hoffte Roussin[1]) durch die Entdeckung des Naphtazarins aus Dinitronaphtalin erreicht zu haben, jedoch war der von ihm erhaltene Körper mit Alizarin nicht identisch, sondern besitzt nach späteren Untersuchungen von Liebermann[2]) die Formel $C_{10}H_6O_4$. Eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$, wie man sie damals für das Alizarin annahm, wurde allerdings kurze Zeit darauf von Martius und Griess[3]) aus dem Naphtalin gewonnen, dieselbe hatte zwar Manches mit Alizarin gemeinsam, war aber von ihm verschieden.

Zu der richtigen Formel des Alizarins gelangte zuerst 1866 Strecker auf Grund von Analysen und theilte dieselbe ohne Angabe von Beweisen in seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie (7. Aufl., S. 816), welches damals eine kurze Uebersicht der organischen Verbindungen enthielt, mit. Diese Formel wurde jedoch nicht allgemein bekannt. Erst nach der ersten Publication von Gräbe und Liebermann (1868; s. o.) wurden von Strecker[4]) die analytischen Daten veröffentlicht.

Inzwischen waren Gräbe und Liebermann auf einem anderen Wege nicht allein zu der richtigen Alizarinformel gelangt, sondern sie hatten auch den Farbstoff als einen Abkömmling des Anthracens erkannt. Die Geschichte dieser Entdeckung ist in vieler Beziehung interessant und bemerkenswerth. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Chinongruppe hatte Gräbe[5]) die Ansicht aufgestellt, dass die aus dem Chloranil: $C_6Cl_4O_2$, durch Alkalien entstehende Chloranilsäure: $C_6Cl_2H_2O_4$, nicht, wie andere organische Säuren, Carboxylgruppen enthalte, sondern dass sie ein Dioxydichlorchinon: $C_6Cl_2(OH)_2\begin{vmatrix}O\\O\end{vmatrix}>$, sei. Im Anschluss an diese Arbeit untersuchte Gräbe[6]) sodann das Naphtalin und fand, dass die Chloroxynaphtalinsäure als ein Chloroxynaphtochinon: $C_{10}H_4Cl(OH)\begin{vmatrix}O\\O\end{vmatrix}>$, und der oben erwähnte, von Martius und Griess dargestellte Körper $C_{10}H_6O_3$ als ein Oxynaphtochinon: $C_{10}H_5(OH)\begin{vmatrix}O\\O\end{vmatrix}>$, aufzufassen sei. Das analoge Verhalten des Ali-

[1]) Compt. rend. 52, 1033, 1177. — [2]) Ann. (1872) 162, 332. — [3]) Ibid. (1865) 134, 376. — [4]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 263. — [5]) Ann. (1868) 146, 30. — [6]) Ibid. (1869) 149, 1; Ber. (1868) 1, 36.

zarins, der Chloroxynaphtalinsäure und auch der Chloranilsäure führte dann zu der Annahme, dass auch das erstere als eine Chinonsäure in dem obigen Sinne zu betrachten sei, und veranlasste Gräbe und Liebermann[1]) zu einer gemeinschaftlichen Untersuchung des Farbstoffs.

Um zunächst die damals noch unsichere Formel des Alizarins festzustellen, galt es, den Körper in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überzuführen. Dieses gelang durch eine von Baeyer[2]) kurz vorher entdeckte Methode durch Erhitzen mit Zinkstaub. Das Alizarin lieferte Anthracen und wurde nun als Dioxyanthrachinon: $C_{14}H_6(OH)_2\left|\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.>$, aufgefasst, mit welcher Formel auch die von Gräbe und Liebermann und auch die älteren von Robiquet und Schunck (s. o.) gefundenen Zahlen übereinstimmten. Gräbe und Liebermann (s. o.) zeigten dann weiter, dass der Begleiter des Alizarins im Krapp, dass Purpurin, ebenfalls beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen übergeht, und dass er auf Grund der Analyse als ein Trioxyanthrachinon: $C_{14}H_5(OH)_3\left|\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.>$, oder, wie man damals schon annahm, als ein Oxyalizarin zu betrachten sei. Es ergaben sich somit bezüglich der Constitution folgende Beziehungen zwischen den erwähnten sogenannten Chinonsäuren:

$$C_6Cl_2\left|\begin{matrix}OH\\OH\\O\\O\end{matrix}\right.> \qquad C_{10}H_4Cl\left|\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}\right.> \qquad C_{10}H_5\left|\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}\right.> \qquad C_{14}H_6\left|\begin{matrix}OH\\OH\\O\\O\end{matrix}\right.> \qquad C_{14}H_5\left|\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\O\\O\end{matrix}\right.>.$$

(Chloranilsäure) (Chloroxynaphtalinsäure) (Oxynaphtochinon) (Alizarin) (Purpurin)

Diese Formeln des Alizarins und Purpurins wurden dann durch die veränderte Anschauung über die Constitution des Anthrachinons modificirt. Seitdem man nach dem Vorgange von Zincke und Fittig zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Anthrachinon als ein Doppelketon: $C_6H_4\left|\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right|C_6H_4$, aufzufassen ist, musste natürlich auch das Alizarin als ein Dioxyderivat dieses Doppelketons gelten, zumal da es auch Gräbe und Liebermann, wie unten ausführlich gezeigt ist, gelang, aus dem Anthrachinon zunächst ein Dibromanthrachinon und daraus durch Schmelzen mit Kali Alizarin zu erhalten. Da nun aber das Purpurin durch Oxydation des

---

[1]) Ann. (1868) 1. 49. 104. 186; (1869) 2. 14. 332; (1870) 3. 359. 654; Ann. (1870) Suppl. 7. 257; (1871) 160. 121. — [2]) Ann. (1866) 140. 295.

Alizarins [nach de Lalande[1])] entsteht, und beide Substanzen durch Oxydation in Phtalsäure übergehen, so ergaben sich für sie folgende Constitutionsformeln:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO \\ [2]CO \end{array} \right\} C_6H_2(OH)_2 \qquad C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO \\ [2]CO \end{array} \right\} C_6H(OH)_3.$$

(Alizarin) (Purpurin)

Weitere Beiträge zur Aufklärung der Constitution dieser beiden Verbindungen wurden durch die Untersuchungen von Baeyer und Caro[2]) einerseits und von H. v. Pechmann[3]) und Jackson und White[5]) andererseits geliefert. Pechmann sowie Jackson und White zeigten 1879, dass dem Anthracen und dem Anthrachinon symmetrische Constitutionsformeln zukommen, in denen die CH—CH- und CO—CO-Gruppe in beiden Benzolresten sich in Orthostellungen befinden:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} [1]CH[1] \\ | \\ [2]CH[2] \end{array} \right\} C_6H_4 \qquad C_6H_4 \left\{ \begin{array}{c} [1]CO[1] \\ \\ [2]CO[2] \end{array} \right\} C_6H_4.$$

(Anthracen) (Anthrachinon)

Die Stellungen der Hydroxylgruppen in dem Alizarin und Purpurin waren aber bereits schon früher (1874 und 1875) durch Baeyer und Caro festgestellt worden. Dieselben hatten folgende Beobachtungen gemacht. Das Brenzcatechin: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]OH \\ [2]OH \end{array} \right.$, geht beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure in Alizarin über. Die Hydroxylgruppen des Alizarins nehmen demnach zu einander die Orthostellung ein. Wird ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid, Schwefelsäure und Hydrochinon: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]OH \\ [4]OH \end{array} \right.$, erhitzt, so entsteht das dem Alizarin isomere Chinizarin, dessen Hydroxylgruppen sich also in der Parastellung befinden müssen. Das Chinizarin hat also die Formel $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{array} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [6]OH \\ [3]OH \end{array} \right.$. Da nun das Chinizarin bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Purpurin übergeht, so müssen in letzterem ebenfalls zwei Hydroxylgruppen die Parastellung einnehmen, in Folge dessen sich für das Purpurin die einzig mögliche Formel: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{array} \right\} C_6H \left\{ \begin{array}{l} [6]OH \\ [4]OH, \\ [3]OH \end{array} \right.$ ergiebt. Da nun das Purpurin auch durch Oxydation des Alizarins gebildet wird und in letzterem die beiden Hydroxylgruppen sich in

---

[1]) Ber. (1874) 7. 1545. — [2]) Ibid. (1874) 7, 972; (1875) 8, 152. — [3]) Ibid. (1879) 12, 2124. — [4]) Ibid. (1879) 12, 1965.

der Orthostellung befinden, so kommt dem Alizarin die Formel $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]CO[1] \\ [2]CO[2] \end{matrix} \right\} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} [4]OH \\ [3]OH \end{matrix} \right.$ zu. Die letztere folgt auch einfacher aus der Bildung des Alizarins aus Brenzcatechin und aus den beiden isomeren Monooxyanthrachinonen.

Um auch die sehr interessante Geschichte der Industrie des Farbstoffs kennen zu lernen, müssen wir wieder auf das Jahr 1868 zurückgreifen, in welchem es Gräbe und Liebermann gelungen war, das Alizarin in Anthracen umzuwandeln. Naturgemäss trat an die beiden Chemiker die Aufgabe heran, auch umgekehrt von dem Anthracen auszugehen und aus demselben Alizarin darzustellen. Abgesehen von dem wissenschaftlichen Werthe, welchen die Lösung dieses Problems haben musste, wodurch die Richtigkeit ihrer Auffassung von der Constitution des Alizarins geprüft und zum ersten Male die Synthese eines aus dem Pflanzenreiche stammenden Farbstoffes verwirklicht worden wäre, schien sie auch in technischer Beziehung von Wichtigkeit zu sein. Es galt natürlich vor Allem den Kohlenwasserstoff selbst, das Anthracen, in genügender Menge herbeizuschaffen, um dasselbe genauer studiren zu können. Dieses war anfangs nicht leicht. Die synthetischen Bildungsweisen von Limpricht und Berthelot und die Darstellung aus Alizarin mittelst Zinkstaub sind zur Bereitung erheblicher Mengen des Kohlenwasserstoffs ungeeignet. Das von Anderson bei seinen Untersuchungen angewandte Material war nicht zu beschaffen, und so mussten denn Gräbe und Liebermann sich das erste Ausgangsmaterial mühsam aus den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers im Laboratorium selbst isoliren. Ihre Untersuchungen wurden erst im Herbste 1868 wesentlich gefördert, als Martius ihnen fast ein Pfund eines an Anthracen reichen, festen Kohlenwasserstoffs, welchen er in einer englischen Theerdestillerie vorgefunden hatte, zur Verfügung stellte.

Bei dem Studium des Anthracens kamen Gräbe und Liebermann zunächst zu dem Resultat, dass das von Laurent entdeckte directe Oxydationsproduct als das Chinon des Kohlenwasserstoffs aufzufassen sei. Um von demselben zu dem Dioxychinon zu gelangen, benutzten sie, wie bei den früheren Chinonsäuren, ein Chlor- resp. Bromderivat als Zwischenproduct. Wider Erwarten veränderte sich jedoch der aus Anthrachinon und Brom erhaltene Körper beim Kochen mit Kalilauge nicht. Als jedoch die Temperatur bei einer Probe in einem Reagensglase gesteigert wurde, so dass das Aetzkali fast wasserfrei einwirkte, trat die charakteristische Farbe des Alizarinkaliums auf. Das hieraus abgeschiedene Alizarin reichte hin, um die Identität mit dem des Krapps quali-

tativ nachzuweisen. Somit war die Synthese des Alizarins[1]) und des ersten aus Pflanzen darstellbaren Farbstoffs gelungen. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob die im Laboratorium entdeckte Reaction sich auch im Grossen ausführen liess. Das zum Schmelzen mit Alkali erforderliche Bromproduct des Anthrachinons, das Dibromanthrachinon, stellten sie anfangs aus Anthrachinon und Brom dar. Einfacher liess sich der Körper, wie sie bald fanden, in der Art gewinnen, dass man aus Anthracen zuerst Dibromanthracen, daraus Dibromanthracentetrabromid, dann Tetrabromanthracen erhielt und letzteres zu Dibromanthrachinon oxydirte. Beide Methoden liessen die Entdecker sich in England (18. December 1868), Frankreich (14. December 1868), Preussen, den meisten deutschen Staaten, Oesterreich, Russland und Amerika (5. October 1869) patentiren. Das Verfahren wurde zuerst durch die Veröffentlichung des französischen Patentes[2]), dann durch eine Mittheilung von Gräbe und Liebermann[3]) allgemein bekannt.

Zur Ausführung ihrer Entdeckung im Grossen verbanden sich Gräbe und Liebermann mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Eine Hauptschwierigkeit machte es anfangs, das Anthracen zu isoliren und in grösserer Menge rein darzustellen, dann auch die oben erwähnten Methoden im Grossen durchzuführen. Von diesen zeigte die zweite Aussicht auf Erfolg, sie wurde jedoch verlassen, als man fand, dass das Alizarin sich einfacher aus den Anthrachinonsulfosäuren gewinnen liess.

Zwar hatten Gräbe und Liebermann schon anfangs versucht, Anthrachinonsulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon hervorzubringen, aber es war ihnen dieses nicht gelungen, weil sie bei der Sulfurirung nur Temperaturen angewendet hatten, wie sie früher bei der Darstellung von Sulfosäuren eingehalten wurden. Es ist das Verdienst von Caro, zuerst die Beobachtung gemacht zu haben, dass das Anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure über 200° eine Sulfosäure liefert, aus welcher beim Schmelzen mit Aetzkali Alizarin entsteht. Fast gleichzeitig mit Caro entdeckte W. H. Perkin dieselbe Methode der Ueberführung von Anthracen in Alizarin, resp. die unten angeführten Purpurine. Diese Reactionen bilden die Grundlage für die heutige Alizarinfabrikation.

Die Darstellungsmethode des Alizarins mit Hülfe der Sulfosäuren wurde von Caro, Gräbe und Liebermann weiter aus-

[1]) Ber. (1869) 2, 14. — [2]) Monit. 1869, p. 384; das englische Patent vergl. Ber. (1869) 2, 505. — [3]) Ibid. (1869) 2, 332.

gearbeitet und am 25. Juni 1869 in England beim Patentamte eingereicht[1]. Einen Tag später, am 26. Juni 1869, präsentirte W. H. Perkin[2] in England ein Patent auf dieselbe Reaction. Das erstere Patent wurde erst am 11. Januar 1870, das letztere schon am 24. August 1869 gesiegelt.

Dasselbe Verfahren wurde auch im Herbste 1869 unabhängig von den genannten Patenten durch Born in der Fabrik der Gebrüder Gessert in Elberfeld gefunden. Alizarin entsteht übrigens nur nach dem von Caro, Gräbe und Liebermann genommenen Patent aus der beim Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure über 200° — neben Disulfosäuren — gebildeten Anthrachinonmonosulfosäure. Bei der von Perkin[3] gegebenen Vorschrift werden wesentlich Anthrachinondisulfosäuren und daraus Isomere des Purpurins erhalten.

In Betreff jener beiden englischen Patente fand zwischen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, als der Besitzerin des von Caro, Gräbe und Liebermann genommenen Patentes, und Perkin eine Vereinbarung statt, wodurch die Patente gemeinschaftliches Eigenthum beider Parteien wurden. Die Publication dieser Patente machte die Methode in weiteren Kreisen bekannt und veranlasste die Entstehung zahlreicher Fabriken in Staaten, welche, wie z. B. manche deutsche, den Erfindern keinen oder ungenügenden Schutz gewährten.

So konnten Gräbe und Liebermann in Preussen auf die Methode der Alizarindarstellung mittelst der Sulfosäuren kein Patent erhalten, weil nach der Ansicht des Referenten dem Verfahren die Neuheit mangelte. In Frankreich machten sie von dem Recht des Zusatzpatentes Gebrauch, welches den Erfindern während des ersten Jahres den Vorzug einer Verbesserung der Methode gestattet.

Eine andere Methode zur Darstellung von Anthrachinondisulfosäuren wurde dann wieder gleichzeitig von Gräbe und Liebermann[4] und von W. H. Perkin[5] aufgefunden und von Letzterem am 17. November 1869 in England patentirt. Nach derselben wird Dichloranthracen oder Dibromanthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Dabei entstehen zunächst Dichlor- resp. Dibromanthracendisulfosäuren, welche bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure (Gräbe und Liebermann und Perkin) oder bei der Oxydation mit Braunstein (Perkin) in Anthrachinondisulfosäuren übergehen. Diese werden dann mit Aetzkali verschmolzen, wobei wesentlich Isopurpurin entsteht. Mit dem auf diesem Wege erhaltenen Farb-

---

[1] Engl. Pat. 1869, Nr. 1936; Ber. (1870) 3, 359. — [2] Engl. Pat. 1869, Nr. 1948; Ber. (1870) 3, 365; vergl. Kelig, Ind. (1882) 5, 148. — [3] Perkin wendet auf 1 Thl. Anthrachinon entweder 5 Thle. englische Schwefelsäure an und erhitzt zum Sieden, oder 4 Thle. rauchende Säure und erwärmt auf 118 bis 220°. — [4] Ann. (1871) 160, 137. — [5] Ibid. (1871) 158, 312.

stoff werden Töne erzielt, welche sich durch Reinheit und Feuer besonders auszeichnen, so dass man auch in Deutschland dazu übergegangen ist, nach dieser früher kaum zur Anwendung gekommenen Methode Purpurin (für Roth) zu fabriciren.

Diejenigen Vorschriften, nach welchen heute Alizarin, Flavopurpurin und Isopurpurin erhalten werden, beruhen zum grössten Theil auf denjenigen Methoden, welche in den Patenten von Caro, Gräbe und Liebermann vom 25. Juni 1869, resp. von Perkin vom 26. Juni 1869 und von Perkin vom 17. November 1869 niedergelegt sind.

Das erste der beiden Verfahren hat jedoch bald nach seiner Einführung in die Praxis nicht unerhebliche Modificationen erlitten. Zunächst fand man, dass von den bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthrachinon entstehenden Sulfosäuren nur die Anthrachinonmonosulfosäure beim Schmelzen mit Alkali in Dioxyanthrachinon (Alizarin, Alizarin mit Blaustich) übergeht, während aus der Disulfosäure oder, wie man später fand, den beiden Disulfosäuren zwei dem Purpurin (Trioxyanthrachinon) isomere Substanzen (Flavopurpurin und Isopurpurin, Alizarin mit Gelbstich) gebildet werden. Es findet also beim Verschmelzen nicht ein blosser Ersatz der Sulfogruppen durch Hydroxylgruppen, sondern auch gleichzeitig eine Oxydation statt.

Die Reaction verläuft derart, dass zunächst sich aus der Monosulfosäure beim Schmelzen mit Aetznatron α-Oxyanthrachinon bildet, welches bei der weiteren Einwirkung des Aetznatrons in Alizarin übergeht. Dabei wird bei Gegenwart von Sauerstoff, welcher entweder aus der Luft oder einem Oxydationsmittel stammt, Wasser gebildet. Ist kein Sauerstoff zugegen, so wird Wasserstoff entwickelt:

I. $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + 2\,NaOH = SO_3Na_2 + C_{14}H_7(ONa)O_2 + H_2O$
(anthrachinonmonosulfosaures Natrium) (Oxyanthrachinonnatrium)

IIa. $C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH + O = H_2O + C_{14}H_6(ONa)_2O_2$
(Oxyanthrachinonnatrium) (Alizarinnatrium)

IIb. $C_{14}H_7(ONa)O_2 + NaOH = H_2 + C_{14}H_6(ONa)_2O_2$.
(Oxyanthrachinonnatrium) (Alizarinnatrium)

In ganz analoger Weise gehen die beiden Anthrachinondisulfosäuren zuerst in Oxyanthrachinonsulfosäuren, dann in zwei Dioxyanthrachinone und schliesslich unter Aufnahme von Sauerstoff in Trioxyanthrachinone über. Wird bei dem Verschmelzen der Dioxyanthrachinone mit Aetznatron der entweichende Wasserstoff zurückgehalten, so kann ein Theil der Disulfosäuren zu Monosulfosäure reducirt und aus letzterer Alizarin gebildet werden. In England wurde eine Zeit lang reines Alizarin auf diese Weise dargestellt.

Diese Thatsache war schon im Jahre 1871 den Alizarinfabrikanten bekannt, wurde aber geheim gehalten, bis sie Perkin[1]) im Jahre 1876 veröffentlichte. Da man anfangs mit gewöhnlicher oder nur schwach rauchender Schwefelsäure arbeitete, so war man genöthigt, bei der Darstellung der Sulfosäuren hoch zu erhitzen und erhielt daher Gemenge von Mono- und Disulfosäuren. Das Salz der Monosulfosäure wurde durch Umkrystallisiren gereinigt. Obwohl nun diese Operation sehr umständlich und zeitraubend war, so wurde sie dennoch ausgeführt, da das Alizarin mit Blaustich höher bezahlt wurde. Eine wesentliche Verbesserung wurde durch Koch im Jahre 1873 eingeführt, nämlich die Anwendung der rauchenden Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt, in Folge dessen man jetzt bei niederer Temperatur sulfuriren und jede beliebige Menge von Monosulfosäure darstellen konnte.

In sehr erheblicher Weise wurde das Verfahren beim Verschmelzen der Sulfosäuren mit Aetzalkalien abgeändert. Der Process, bei welchem alles auf das Einhalten der richtigen Bedingungen, insbesondere auf den Wasserzusatz, die Dauer und Höhe der Temperatur ankommt, kann heute in so vollkommener Art geleitet werden, dass die Ausbeute 100 bis 115 Thle. Farbstoff aus 100 Thln. Anthracen beträgt, während anfangs nur ein Drittel derselben erhalten wurde. Um der Schmelze die nöthige Menge Sauerstoff zur Umwandlung des Oxyanthrachinons in Alizarin und der Dioxyanthrachinone in die Purpurine zuzuführen, wurde früher das Gemenge von anthrachinonsulfosaurem Salz mit Aetznatron (anfangs auch Aetzkali oder nach Perkin ein Gemenge von 1 Thl. Aetznatron mit 2 Thln. Aetzkali) bei Zutritt von Luft verschmolzen. Man bediente sich dazu eiserner, mit Rührwerk versehener Kessel, welche in einem Oelbade auf 200 bis 280° erhitzt wurden.

Dabei entwich Wasser, die Schmelze verdickte sich mehr und mehr und war kaum noch umzurühren, so dass auch die Hitze auf die verschiedenen Theile derselben sehr ungleich einwirkte. Das erhaltene Alizarin war unrein und enthielt Oxyanthrachinon und Anthrachinon. Ueberdies dauerte es fast acht Tage, bis die Schmelze beendet war. Die Ausbeute betrug nur höchstens 30 bis 40 Proc. der berechneten Menge.

Als eine Verbesserung war die Einführung von Oefen zu betrachten, welche die Form von Backöfen besassen und gewöhnlich so genannt wurden. Diese Backöfen bestanden aus doppelwandigen, etwa 3 m langen, 0,75 m hohen und 1 m breiten Kästen. Der Zwischenraum zwischen den Eisenblechen wurde mit Oel ge-

---

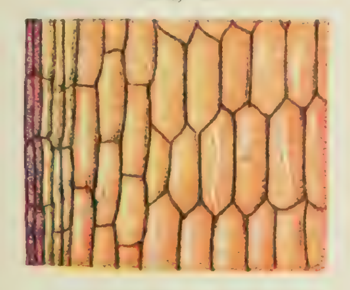
[1]) Ber. (1876) 9, 281.

füllt. An einem Ende war der Apparat fest verschlossen, am anderen Ende waren eiserne Thüren angebracht; im Inneren des Ofens befand sich ein Gestell, in welches flache Blechkästen eingesetzt wurden, deren etwa drei neben einander und ebenso viel über einander zu stehen kamen. Das Gemisch von Aetznatron und sulfosaurem Natron, wurde in eisernen Kesseln erst bis zur steifen Consistenz vorgeschmolzen, dann auf die Bleche gebracht und diese in den geheizten Ofen geschoben. Da die schmelzende Masse eine sehr grosse Oberfläche besass und deshalb der Sauerstoff der Luft leicht oxydirend einwirken konnte, so wurde in der That die Ausbeute bedeutend besser, hat aber wohl kaum mehr als 80 Proc. betragen.

Schliesslich wurde im Jahre 1873 von J. J. Koch (bei Gessert in Elberfeld) der Schmelzprocess durch die Einführung von geschlossenen Kesseln (Druckschmelze) und den Zusatz von chlorsaurem Kalium in so erheblichem Maasse verbessert, dass die Ausbeute an Farbstoff der theoretischen nahezu gleich kommt.

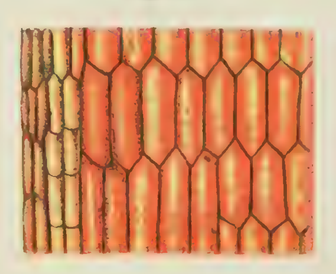
Bildung. Das Alizarin kommt ebenso wenig in den oben genannten Rubiaarten in freiem Zustande vor, wie das Indigblau in

Fig. 4.



Frischer Schnitt durch eine Krappwurzel.

Fig. 5.



Schnitt durch eine Krappwurzel nach dem Eintauchen in Wasser.

den Indigo bildenden Pflanzen. Macht man einen Schnitt (Fig. 4) durch das Zellengewebe der Wurzel[1]) von *Rubia tinctorum*, so erscheint dasselbe gelb; erst nachdem man die Schnittfläche in Wasser getaucht hat, wird die rothe Färbung der Krappfarbstoffe (Fig. 5) wahrgenommen. Der Farbstoff entsteht aus der von Rochleder[2]) aus den Wurzeln isolirten Ruberythrinsäure: $C_{26}H_{28}O_{14}$, einem Gly-

---

[1]) Vergl. Girardin, Leçons de chimie élémentaire IV (5. Aufl.) planche I ad pag. 205. — [2]) Ann. (1851) 80, 324; vergl. Zeuneck, Pogg. Ann. (1828) 13, 261; Decaisne, J. de pharm. (1837) 24, 424; Schunck, Ann. (1848) 66, 174; Higgin, J. pr. Ch. (1849) 46, 1.

cosid, welches bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten unter Aufnahme von Wasser in Alizarin und Zucker übergeht.

Auf künstlichem Wege ist das Alizarin nach folgenden Methoden erhalten worden. Es entsteht durch Oxydation von α- und β-Oxyanthrachinon und daher auch beim Schmelzen derselben mit Aetznatron oder Aetzkali an der Luft oder bei Gegenwart von chlorsaurem Kalium oder Salpeter. Aus demselben Grunde wird es auf dieselbe Weise aus Anthrachinonmonosulfosäure gebildet, da diese beim Schmelzen mit Alkali zuerst in α-Oxyanthrachinon übergeht (Alizarindarstellung im Grossen).

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,C_{14}H_7O_2 . SO_3Na + 9\,NaOH + 2\,KClO_3 = 3\,C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 3\,Na_2SO_4 + 2\,KCl + 6\,H_2O.$$

Demnach verlangen 100 Thle. anthrachinonmonosulfosaures Natrium 27,84 Thle. chlorsaures Kalium.

Auf dieselbe Reaction ist die Bildung des Alizarins beim Schmelzen von Bromanthrachinon oder Nitroanthrachinon mit Alkali zurückzuführen. Normal ist jedoch die Entstehung des Alizarins aus Dichlor- oder Dibromanthrachinon. Es bildet sich ferner durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid[1]) und concentrirter Schwefelsäure auf 140°. Böttger und Petersen[2]) erhielten es durch Schmelzen von Nitroanthrachinon, α-Dinitroanthrachinon und α-Diamidoanthrachinon mit Aetzkali. Es entsteht ferner nach O. Widman[3]) durch Reduction von Rufigallussäure mit Natriumamalgam.

Darstellung. 1. Aus *Anthracen.* Das Verschmelzen des anthrachinonsulfosauren Natriums mit Aetznatron wird in starken schmiedeeisernen Druckkesseln[4]) vorgenommen, welche auf 15 bis 20 Atmosphären Druck geprüft sind. Diese Kessel sind mit einem Rührer versehen, dessen Flügel möglichst nahe an den Wänden anstreichen, um ein Ansetzen der Schmelze zu verhindern. Ausserdem enthalten die Kessel noch verschliessbare Oeffnungen zum Einfüllen von Materialien, für Thermometerrohr, Manometer, Sicherheitsventil, Abdruck- bezw. Kochrohr und eine Oeffnung zum Probenehmen. Man arbeitet mit grösseren, liegenden, ca. 8000 Liter oder kleineren ca. 2000 Liter enthaltenden, in Oelbädern stehenden Kesseln. Letztere gestatten ein rascheres Arbeiten, da man die Concentration des Ansatzes etwas erhöhen und damit die Zeitdauer der Operation und die anzuwendende Menge Aetznatron etwas verringern kann. In den kleineren Kesseln werden vorzugsweise die feineren Marken hergestellt. Um reines Alizarin (extra-blau) darzustellen, geht man entweder von reinem anthrachinonmonosulfo-

[1]) Ber. (1874) 7, 972. — [2]) Ibid. (1871) 4, 227, Ann. (1871) 160, 145; (1873) 166, 147, vergl. Claus, Ber. (1882) 15, 1514. — [3]) Ber. (1876) 9, 806. — [4]) Vergl. Wurtz, Dictionnaire de chimie, Suppl. p. 1[illegible].

saurem Natrium (sogenanntes Silbersalz) aus, oder man verschmilzt dasjenige Gemenge von sulfosauren Salzen (Monosulfosäure neben etwas Disulfosäuren), welches man durch Sulfuriren aus Monosulfosäure (vergl. Bd. I, S. 264) erhält und trennt das erhaltene Gemisch von Alizarin und Purpurin nach der weiter unten angegebenen Vorschrift durch fractionirte Fällung.

a) Bei der Ausführung der Operation bringt man in den Kessel 100 Thle. anthrachinonmonosulfosaures Natrium, 250 bis 300 Thle. Aetznatron, 12 bis 14 Thle. chlorsaures Kalium und so viel Wasser, als zur Verflüssigung des Gemenges gerade nöthig ist. Sodann wird der Kessel geschlossen und im Oelbade oder besser im Luftbade oder mit Gasbrennern unter Umrühren der Masse etwa zwei Tage lang auf circa 180° erhitzt. Bei Anwendung eines Luftbades kann man die Temperatur besser reguliren, und der Process geht schneller zu Ende. Nach zwei Tagen nimmt man eine Probe heraus, kocht dieselbe mit Kalkmilch und filtrirt. Wird aus dem Filtrat noch auf Zusatz von Salzsäure viel m-Oxyanthrachinon ausgefällt, so muss das Schmelzen noch fortgesetzt werden. Ist jedoch alles in Alizarin übergeführt, so wird die Schmelze durch den inneren Dampfdruck in ein Gefäss herübergedruckt, welches Wasser enthält, und wird mit letzterem durch Dampf zum Kochen erhitzt. Die gewonnene Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass sie das specif. Gew. 1,075 bis 1,1 (= 10 bis 13° B.) besitzt, wird dann mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Dabei scheidet sich das Alizarin als ein gelber Niederschlag ab, welcher durch eine Filterpresse abfiltrirt und darin so lange ausgewaschen wird, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagirt. Die aus der Filterpresse erhaltenen Kuchen werden entweder in hydraulischen Pressen noch weiter ausgepresst oder in Mischapparaten, welche mit Rührwerk versehen sind, mit der berechneten Menge Wasser zu einer gleichmässigen Paste von gewünschtem Trockengehalt zusammengerührt.

b) 300 kg anthrachinonmonosulfosaures Natron (Silbersalz), 54 kg chlorsaures Kali, 750 kg Aetznatron und 1100 Liter Wasser werden gemischt und rasch auf 160° erhitzt. Man schmilzt bei dieser Temperatur und einem Druck von 4,5 bis 5 Atmosphären circa 20 Stunden, in welcher Zeit in den meisten Fällen die Umsetzung beendet ist. Sobald eine ausgekalkte Probe sich frei von Oxyanthrachinon (s. o.) zeigt, wird die Operation unterbrochen. Durch das Sicherheitsventil wird der Druck abgelassen, die einen dicken Brei bildende Reactionsmasse mit Wasser verdünnt und in ein Reservoir abgedrückt. Hier wird die Lösung der Schmelze auf 4° B. gestellt und siedend heiss mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Abkühlen wird mittelst Filterpresse abfiltrirt und durch Auswaschen von Säure und Salzen befreit. In den meisten Fällen benutzt man das überschüssige Alkali der Schmelze zum Ausfällen des Chromoxyds aus den Oxydationsmutterlaugen. Die Alizarinschmelzlösung wird dann auf 20° B. gestellt, und heiss mit Chlorcalciumlösung der Alizarinkalklack ausgefällt. Es wird filtrirt und der ausgewaschene Lack mit Wasser aufgekocht und mit Salzsäure zersetzt.

c) (Alizarin aus rohem anthrachinonmonosulfosaurem Natron) 900 kg Salze der Anthrachinonsulfosäuren — erhalten durch directes Neutralisiren der Sulfosäure mit Soda —, 162 kg chlorsaures Kali, 1800 kg Aetznatron und 5400 Liter Wasser werden innerhalb 24 Stunden auf 160° erhitzt und bei dieser Temperatur bei circa 4 Atmosphären Druck in 36 bis 40 Stunden

fertig geschmolzen. Die Weiterverarbeitung geschieht, wie unter b) angegeben, entweder durch directes Ausfällen oder man stellt den Kalklack dar und benutzt die dabei abfallende alkalische Mutterlauge zum Ausfällen des Chromoxyds. In beiden Fällen erhält man ein gelberes Alizarin als aus reinem Silbersalz [nach a) und b)]. Reines Alizarin erhält man durch fractionirte Fällung mittelst Chlorcalciumlauge. Zu diesem Zweck wird die alkalische Schmelzlösung auf 12° B. gestellt und siedend heiss so lange vorsichtig verdünnte Chlorcalciumlösung zugesetzt, bis ein Tropfen auf Fliesspapier mit rein rother Färbung ausläuft. Bei einiger Uebung lässt sich eine scharfe Trennung erzielen. Der Kalklack, durch Filtration getrennt und mit Säure zersetzt, liefert Alizarin extrablau. Im Filtrat befindet sich neben geringen Mengen Flavopurpurin hauptsächlich Isopurpurin.

Aus 100 kg Anthrachinon werden 105 bis 110 kg Alizarin erhalten.

Eigenschaften. Das Alizarin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, besser wird es von Wasser, welches über 150° erhitzt ist, aufgenommen.

Von Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol und Homologen, Aceton, Petroleum, Glycerin oder Eisessig wird es, besonders beim Erhitzen, leicht mit gelber Farbe gelöst. Von kaltem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff wird es nur wenig aufgenommen. Die genannten Kohlenwasserstoffe lösen es um so besser, je höher ihr Siedepunkt liegt. Diesen Lösungen kann das Alizarin durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen werden. Es sublimirt in langen, glänzenden, rothen oder rothgelben Nadeln. In derselben Form krystallisirt es aus Alkohol oder Wasser. Aus wasserhaltigem Aether oder verdünntem Alkohol wird es bisweilen in dem Musivgold ähnlichen Schüppchen erhalten, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, die bei 100° weggehen. Es schmilzt bei 289 bis 290°.

Wird Alizarin mit starkem Ammoniak mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200° erhitzt, so geht es in Alizarinamid: $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} [1]\,CO\,[1] \\ [2]\,CO\,[2] \end{matrix}\right\} C_6C_2 \left\{\begin{matrix} [4]\,OH \\ [3]\,NH_2 \end{matrix}\right.$, über, woraus mit salpetriger Säure m-Oxyanthrachinon entsteht.

Bei der Oxydation mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure geht das Alizarin in Purpurin über. Verdünnte Salpetersäure erzeugt beim Kochen Phtalsäure und Oxalsäure. Rauchende Salpetersäure bildet Nitropurpurin. Wird Alizarin in Schwefelsäure gelöst und mit salpetrigsaurem Kalium oder salpetriger Säure behandelt, so entsteht Anthrachinon. Lässt man salpetrige Säure auf trockenes oder in Nitrobenzol gelöstes Alizarin einwirken, so entsteht Nitroalizarin.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin in der Kälte ohne Veränderung auf und greift es auch beim Erwärmen schwer an. Rauchende Säure verwandelt es beim Erwärmen in eine Sulfosäure.

Wird Alizarin in einer alkalischen Lösung mit Zinnchlorür behandelt, so entsteht neben m-Oxyanthrachinon der Hauptsache nach ein Hydroalizarin. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es in Anthracen umgewandelt (Ausbeute 30 Proc., berechnet 74 Proc.). Zinkstaub und Ammoniak führen es nach Römer in Desoxyalizarin:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} C(OH) \\ | \\ CH \end{matrix}\right\}C_6H_2(OH)_2,$$ über.

Die alkalischen Erden und die schweren Metalle geben mit Alizarin in Wasser unlösliche Salze, welche violett, roth, rosa, braun oder schwarz gefärbt sind. Man kann sie entweder durch directe Vereinigung von Alizarin mit den betreffenden Basen oder durch Fällen des Ammonium-, Kalium- oder Natriumsalzes mit Metallsalzen erhalten. Die Färbungen dieser Niederschläge sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Magnesiumsalz	violett
Calciumsalz	purpurroth
Baryumsalz	"
Strontiumsalz	rothviolett
Aluminiumsalz	rosenroth
Chromsalz	bräunlichviolett
Eisenoxydulsalz	schwärzlichviolett
Eisenoxydsalz	braunschwarz
Kupfersalz	bräunlichviolett
Bleisalz	purpurroth
Zinnoxydulsalz	röthlichviolett
Zinnoxydsalz	violett
Quecksilbersalz	schwarzviolett

Bei der Zeugfärberei und Kattundruckerei lässt man die mit Aluminium-, Eisen-, Zinn- oder Chromoxyd entstehenden gefärbten Niederschläge, welche gegen Licht und Seife sehr beständig sind, auf der Faser selbst entstehen.

Handelsproduct. Man unterscheidet im Handel besonders zwei wesentlich verschiedene Sorten von Alizarin, welche als Alizarin mit Blaustich (blaustichiges Alizarin, Alizarin für Blau) und als Alizarin mit Gelbstich (gelbstichiges Alizarin, Alizarin für Gelb) bezeichnet werden. Nur das erstere dieser Präparate enthält wirklich Alizarin: $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, und nur zuweilen wenig Purpurine; das zweite besteht aus Isopurpurin oder Flavopurpurin, oder enthält ein Gemenge beider, welchem bisweilen auch noch etwas Alizarin beigemengt ist. Die Bezeichnung dieser Pro-

ducte rührt daher, dass Thonerdebeizen durch chemisch reines Alizarin blauroth, durch die Purpurine hingegen gelbroth gefärbt werden. Ausserdem bezeichnet man die Alizarinsorten in den einzelnen Fabriken noch mit besonderen Handelsmarken. Die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) bringt von Blaustichsorten das reine Alizarin als *Alizarin V^I*, das mit wenig Purpurinen gemischte als *Alizarin V^{II} bläulich*, *V^{II} gelblich*, V^{II} und V^{III} in den Handel. Reines Alizarin heisst ausserdem bei den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius und Brüning *Alizarin I*, bei den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer und Co.: *Alizarin 1e.*

Die Farbstoffe werden in Gestalt von Pasten in den Handel gebracht, welche gegenwärtig 20 Proc. (früher meistens 10 Proc.) Trockengehalt besitzen. Zum Verschicken auf weitere Entfernungen stellt man auch Pasten von 40 bis 60 Proc. Trockengehalt dar.

Erkennung und Bestimmung. Bei einer guten Paste muss der Niederschlag sehr fein sein und darf sich also nicht schnell absetzen. Hat er sich bei längerem Stehen zu Boden gesetzt, so muss man beim Schütteln oder Umrühren leicht wieder eine gleichmässige Suspension erhalten. Bringt man eine Probe auf ein Filter, so darf die durchlaufende Flüssigkeit nur hellgelb, nicht braun oder gar bläulich sein und nur schwach sauer reagiren. In Sodalösung muss sich die Paste vollständig auflösen. Etwa vorhandenes Anthrachinon oder m-Oxyanthrachinon bleiben ungelöst. Zur Unterscheidung des Alizarins von Flavopurpurin, Isopurpurin und Purpurin dienen folgende Merkmale. Die Blaustichmarken sind meistens dunkler gefärbt wie die Gelbstichsorten. Es lösen sich in Kali- oder Natronlauge: Alizarin mit blauvioletter Farbe, Isopurpurin mit violetter Farbe, Flavopurpurin mit purpurrother Farbe, Purpurin mit rother Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird Anthrapurpurin mit rothbrauner, Flavopurpurin mit rothvioletter Farbe gelöst. — Zur Unterscheidung von Alizarin, Isopurpurin und Flavopurpurin benutzt man nach Schunck und Römer[2]) das verschiedene Verhalten dieser Substanzen bei der Sublimation. Unter 160° sublimirt Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Isopurpurin. Erhitzt man z. B. das zu untersuchende Gemenge im Luftbade bei 140° zwischen zwei durch einen wenige Millimeter dicken Bleiring getrennten Glasplatten, so verflüchtigt sich nur Alizarin und kann sogar auf diese Weise quantitativ bestimmt werden. Isopurpurin und Flavopurpurin können in einem bei 170° erhaltenen Sublimat

---

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Ber. (1880) 13, 42.

unter dem Mikroskop erkannt werden, indem das Isopurpurin in derben, wohl ausgebildeten Krystallen, das Flavopurpurin in feinen, rothgelben Nädelchen sublimirt. Beide Substanzen können übrigens auch leicht durch Benzol getrennt werden, indem das Isopurpurin fast unlöslich in diesem Lösungsmittel ist, während das Flavopurpurin leicht von demselben aufgenommen wird. Um geringe Mengen von Alizarin im Purpurin nachzuweisen, setzt man die alkalische Lösung des letzteren der Luft aus, bis sie fast farblos geworden ist, versetzt dann mit Salzsäure, nimmt den Niederschlag mit Aether auf und prüft das in Aether Gelöste durch das Spectroskop. Der Nachweis gelang nach Schunck und Römer[1]) noch mit 5 mg eines Gemenges, welches 1 Proc., also 0,0005 g, Alizarin enthielt. Er beruht darauf, dass das Purpurin in alkalischer Lösung schnell zerstört wird, während Alizarin beständiger ist. — Um künstliches Alizarin von Krappextract zu unterscheiden, wendet Goppelsröder[2]) einestheils die Sublimation an und untersucht das Sublimat unter dem Mikroskop auf Anthrachinon. Anderentheils zieht er den Farbstoff mit heisser, concentrirter Alaunlösung aus, lässt erkalten und filtrirt nach dem Ausscheiden des Alizarins nochmals. Ist das Präparat Krappextract, so wird die Flüssigkeit die Fluorescenzerscheinungen des Purpurins zeigen. Bei Alizarinpaste ist keine Fluorescenz zu beobachten.

Das Anthrachinon ist in jedem künstlich dargestellten Handelsalizarin vorhanden; es kann durch Reduction der Anthrachinonsulfosäuren entstanden sein:

$$C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2 = SO_3NaH + C_{14}H_8O_2.$$

In der Schmelze wird es zum Theil zu Oxanthranol reducirt, gelangt als solches beim Auslaugen mit Wasser in Lösung und scheidet sich beim Stehen derselben aus.

Der auf der Faser befindliche Farbstoff zeichnet sich durch seine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien aus. Beim Seifen wird die Farbe lebhafter. Von einem mit Krapp gefärbten Zeuge wird durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde der Farbstoff mit gelbgrüner Fluorescenz (von Purpurin herrührend) abgezogen. — Bringt man einen mit den in Rede stehenden Farbstoffen gefärbten oder bedruckten Stoff einige Zeit lang in eine alkalische Lösung von Kaliumferricyanid, so bleiben die Lacke von Alizarin und Flavopurpurin und der Thonerdelack von Isopurpurin unverändert. Hingegen werden der Eisenlack von Isopurpurin und die Lacke von Purpurin zerstört.

---

[1]) Ber. (1877) 10, 175. — [2]) Dingl. (1878) 228, 96.

Die Bestimmung[1]) des Farbstoffes in der Paste geschieht durch Ermittelung des Trockengehaltes und durch Probefärben.

Um den Trockengehalt zu bestimmen, bringt man eine abgewogene Menge der gut gemischten Paste in eine gewogene Schale oder auf ein gewogenes Uhrglas und erwärmt sie im Luftbade bei etwa 105° bis zum constanten Gewicht. War die Paste schlecht ausgewaschen, so bildet sich an der Wand der Schale oder des Uhrglases ein Salzrand. Die trockene Masse soll hellgelb und nicht dunkelbraun sein und soll nicht mehr als 1 Proc. Asche enthalten. In der Asche soll vor Allem kein Eisen und kein Kalk zugegen sein; etwas Kochsalz oder Glaubersalz wird man wohl immer finden. Die Veraschung führt man am zweckmässigsten unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus.

Um die Ausgiebigkeit der Paste zu untersuchen, wird das Probefärben vorgenommen. Diejenige Paste, welche bei dem niedrigsten Trockengehalte das grösste Färbevermögen, dieselbe Reinheit der Nuance vorausgesetzt, zeigt, ist die beste. Man wägt etwa 0,5 g der zu prüfenden Paste ab, und setzt zu dem Färbebade zweckmässig kleine Mengen von Türkischrothöl und essigsaurem Kalk und ferner eine bestimmte Menge, z. B. 0,5 Liter, destillirtes Wasser. Farben für Druckproben werden nach verschiedenen Recepten dargestellt. Z. B. druckt man ein Gemenge von 100 g Traganthschleim (etwa 60 bis 65 g in 1 Liter Wasser), 100 g Wasser, 25 g essigsaurer Thonerde von 10° B., 5 g essigsaurem Kalk von 10 bis 12° B., 5 g Essigsäure und 80 g Paste auf, dampft etwa $^3/_4$ Stunden in einem Dampfkasten und wäscht nachher. Eventuell wird auch ein Aviviren vorgenommen.

Verwendung. Das Alizarin dient sowohl direct zum Färben und Drucken[2]) und zur Bereitung von Farblacken (Krapplacken), als auch zur Darstellung von Nitroalizarin, Alizarinsulfosäure, Alizarinblau, künstlichem Purpurin und anderen Polyoxyanthrachinonen.

Principien der Färberei und Druckerei mit Alizarin. In allen Fällen handelt es sich darum, auf der Faser ein unlösliches Salz des Alizarins, meistens Thonerde-, Eisen- oder Chromsalz[3]), zu befestigen. Zu diesem Behuf wird das möglichst weiss gebleichte Zeug mit einem löslichen Salz der betreffenden Metalle, meistens dem Acetat, gebeizt. Eine schwache Thonerdebeize liefert Rosa,

---

[1]) Gnehm in Post's chemisch-technischer Analyse, S. 994. — [2]) Lange, Neues Handwörterbuch der Chemie 3, 1137; Post, Grundriss der chemischen Technologie 2, 596; Bersch, Anilinfarben, S. 434; Prud'homme, Chem. Ind. (1881) 4, 150; Gottlieb Stein, Dingl. pol. J. (1882) 244, 411; die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe (Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn 1883). — [3]) L. Liechti und G. Ullrich, vergl. Zeitschrift für die chemische Industrie (1887) 1, 101, stellten Versuche über die Anwendung der Nickelbeizen in der Baumwollfärberei und Baumwolldruckerei an. Auf Grund derselben empfahlen sie derartige Beizen für Fälle, in denen es sich darum handelt, echte Farben in lichten Tönen herzustellen. Von den Nickelsalzen bewährte sich für die Färberei am besten Nickelammoniumchlorid, für den Druck Nickelnitratacetat. Die Nickellacke sind jedoch weniger lichtecht als die Aluminium- und Chromlacke.

eine stärkere Roth, eine schwache Eisenbeize Violett, eine starke Schwarz, eine Chrombeize oder ein Gemenge von Eisenbeize und Thonerdebeize liefert Braun.

An dieser Stelle muss hervorgehoben werden, dass Thonerde, Eisenoxyd oder Chromoxyd allein mit Alizarin entweder keine oder nur sehr mangelhafte Färbungen geben und dass zur Hervorbringung echter und schöner Farben die Anwesenheit von Kalksalzen nothwendig ist. Diese Thatsache ist bereits seit langer Zeit bekannt, jedoch erst in neuerer Zeit auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen richtig interpretirt worden.

Bereits am Ende des vorigen Jahrhunderts bemerkte Hausmann[1]), dass er nach seiner Uebersiedelung nach dem Elsass aus der Normandie, wo er beim Färben echtes Krapproth erhalten hatte, mit dem kalkarmen Wasser der Vogesen anfangs dasselbe Roth nicht mehr hervorbringen konnte. Er erreichte jedoch seinen Zweck, als er Kreide in das Färbebad that. Diese war bei dem kalkarmen, aber säurereichen Holländer- und Elsässer-Krapp, welchen er benutzte, um so nothwendiger. Man nahm jedoch an, dass die Kreide nur neutralisirend wirke. Auch F. F. Runge[2]) hob die Wichtigkeit eines Zusatzes von Kreide zur Erzielung schöner und echter Farben hervor. Persoz, Schlumberger und D. Köchlin zeigten, dass Kalk mit Thonerde einen Doppelmordant giebt, welcher sich mit dem Farbstoff auf der Faser vereinigt. A. Rosenstiehl[3]) wies nach, dass beim Färben mit Alizarin und Purpurin bessere Resultate erhalten werden, wenn man zu dem Bade eine äquivalente Menge Calciumbicarbonat oder besser Calciumacetat hinzusetzt.

Genauere wissenschaftliche Untersuchungen über die Wirkungen der Kalksalze in der Alizarinfärberei liegen von L. Liechti und W. Suida[4]) vor. Diese erhielten im Wesentlichen folgende Resultate. Reines Aluminiumhydroxyd wird weder als solches noch auf der gebeizten Faser bei Abwesenheit von Kalkverbindungen angefärbt. Normales Aluminiumalizarat ist ein in Wasser, Alkohol und Ammoniak löslicher Körper. Basische Aluminiumalizarate sind in Wasser und Alkohol unlöslich, in Ammoniak um so schwerer löslich, je basischer sie sind. Normales Calciumalizarat ist ein schwer löslicher krystallinischer Körper, der durch Säuren (auch Oelsäure) leicht zerlegt wird. Saure und basische Calciumalizarate sind in kaltem Wasser und Ammoniak löslich; beim Erwärmen der

---

[1]) Lauber's Handbuch des Zeugdrucks 2, 7. — [2]) Chemisch-technische Monographie des Krapps; Berlin 1835. — [3]) Ber. (1876) 9, 192. — [4]) Mittheilungen des technologischen Gewerbe-Museums zu Wien (1885) 2, 1; (1886) 3, 1.

Lösungen entsteht rasch normales Alizarat. Alizarin, im Ueberschuss angewendet, verhindert die Fällung von Aluminiumsalzen durch Ammoniak. Aluminium-Calciumalizarate, durch Färben von Aluminiumhydroxyd mit Alizarin bei Gegenwart von Calciumsalzen erhalten, sind in Wasser unlösliche, in Ammoniak zum Theil lösliche Körper. Auf den meisten türkischroth oder alizarinroth gefärbten Zeugen ist ein grosser Ueberfluss von Thonerde gegenüber Kalk und Alizarin nachzuweisen. Bei nicht berücksichtigter Thonerdemenge nimmt mit Thonerde gebeizter Stoff beim Färben in Alizarin und Calciumacetat auf 1 Mol. Alizarin 1/3 Mol. Kalk auf. Der wahrscheinlichste Ausdruck für das Normalalizarinroth (ungeseift) ist

$$(Al_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3(H_2O).$$

Für das Alizarinviolett ergab sich die Formel

$$(Fe_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3(H_2O).$$

Die Chromikalkalizarate verhalten sich ähnlich den Eisen- und Aluminiumkalkalizaraten, weisen jedoch keine bestimmt nachweisbaren constanten Verhältnisse auf.

Beizen (Mordants). Ueber die Darstellung der in der Alizarinfärberei gebrauchten Beizen[1]) mag hier Folgendes eingeschaltet sein. Essigsaure Thonerde wird aus schwefelsaurer Thonerde und essigsaurem Blei oder durch Auflösen von frisch gefällter Thonerde in starker Essigsäure erhalten. Salpetersaure Thonerde stellt man aus Alaun und salpetersaurem Blei dar. Essigsaurer Kalk wird durch Auflösen von frisch gebranntem, reinem Kalk in Essigsäure von 6° B. bereitet. Rhodanaluminium bildet sich aus Rhodanbaryum und schwefelsaurer Thonerde. Oxalsaures Zinnoxyd entsteht durch Behandeln von gefälltem Zinnoxydhydrat mit krystallisirter Oxalsäure. Weinsaures Chromoxyd erhält man durch Einwirkung von Weinsäure auf saures chromsaures Kali. Fur Violett verwendet man käufliches holzessigsaures Eisen von 14° B. oder das Product der Doppelzersetzung aus Eisenvitriol und essigsaurem oder holzessigsaurem Blei oder die Lösung von gefälltem Eisenoxyduloxydhydrat in Essigsäure von 7,5° B. Essigsaures Chrom wird durch Zersetzen von gleichen Theilen Bleiacetat mit Chromalaun oder aus gefälltem Chromoxydhydrat und concentrirter Essigsäure erhalten.

---

[1]) G. Stein, Die Bleicherei, Druckerei etc. S. 53; Lauber's Handbuch des Zeugdrucks 2, 7. — Nähere Untersuchungen über Beizen vergl. besonders L. Liechti und W. Suida, Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien (Section für Färberei etc.) (188[illegible]) 1, [illegible]; M. Schur, ibid. (1884) 1, [illegible]; L. Liechti und H. Schwitzer, ibid. (188[illegible]) 2, 27; E. Kutschera und A. Utz, ibid. (1886) 3, 110.

Derivate des Alizarins.

Nitroalizarine.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Nitroalizarinen sind drei bekannt, zwei genau untersucht. Von diesen wird die α-Verbindung nach Perkin[1]) durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diacetylalizarin erhalten. Das β-Nitroalizarin beobachtete zuerst 1874 Ch. Strobel[2]) in Mühlhausen, als er mit Alizarinroth gefärbte Stoffe der Einwirkung salpetrigsaurer Dämpfe aussetzte. In Substanz wurde der Körper von Rosenstiehl[3]) und im Grossen von Caro[4]) dargestellt, indem sie salpetrigsaure Dämpfe auf eine dünne Schicht von Alizarin einwirken liessen. Letzterer gewann es auch durch Behandeln von Alizarin in Lösungen von Aether, Eisessig, Petroleum oder Nitrobenzol mit salpetriger Säure oder Salpetersäure. Ein drittes (γ-)Nitroalizarin entsteht nach Grawitz[5]) und Caro[6]) bei der Nitrirung von Alizarin mit salpetriger Säure oder Salpetersäure in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Damit identisch wird wohl auch dasjenige Nitroalizarin sein, welches von Girard und Pabst[7]) durch Behandeln von Alizarin in Schwefelsäure mit Bleikammerkrystallen gebildet wird. Das aus Alizarin direct erhaltene Nitroalizarin führt im Handel den Namen **Alizarinorange.**

Die ersten beiden (α- und β-) Nitroalizarine konnen durch Oxydation in Phtalsäure übergeführt werden. Das von Perkin entdeckte Nitroalizarin wurde von Schunck und Römer[8]) als α-Nitroalizarin, das von Rosenstiehl und Caro erhaltene als β-Nitroalizarin bezeichnet. Das erstere geht nach Caro[9]) beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Purpurin uber und besitzt daher folgende Constitution: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[\cdot]NO_2\\ [4]OH\\ [\cdot]OH\end{matrix}\right.$. Daraus ergiebt sich auch die Constitution des β-Nitroalizarins. Dieselbe folgt ausserdem aus der Beobachtung von Römer[10]), dass das β-Nitroalizarin bei der Reduction ein Amidoalizarin liefert, aus welchem eine Aethenylverbindung erhalten werden kann. Hieraus würde folgen, dass in diesem Amidoalizarin die Amidogruppe zu der einen Hydroxylgruppe sich in der Orthostellung befindet. Dem β-Nitroalizarin kommt also die Formel: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}[\cdot]NO_2\\ [4]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$.

---

[1]) J. chem. soc. (1876) **2**, 578; Ber. (1875) **8**, 780. — [2]) Monit. scientif. (1878) [3] **8**, 1337; Ber. (1879) **12**, 584; vergl. Ch. O'Neill, Zeitschr. f. chem. Grossg. **2**, 272. — [3]) Compt. rend. (1876) **82**, 1455; (1876) **83**, 73; Ann. chim. phys. (1877) [5] **12**, 519; Ber. (1876) **9**, 1036; Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 565. — [4]) Ber. (1877) **10**, 1760; (1879) **12**, 1008. — [5]) Ber. (1877) **10**, 1168. — [6]) Loc. cit. vergl. Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 424. — [7]) Compt. rend. (1880) **91**, 570. — [8]) Ber. (1879) **12**, 583. — [9]) Ann. (1880) **201**, 353. — [10]) Ibid. (1882) **15**, 694.

zu. Demnach kann das γ-Nitroalizarin nur folgende Constitution haben:
$C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$

α-Nitroalizarin: CO, OH, OH, CO, NO_2, entsteht nach **Perkin** (s. o.) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin resp. Benzoylalizarin. Daneben wird nach **Schunck** und **Römer**[1]) je nach der Temperatur mehr oder weniger von einem orangeroth gefärbten und einem bei 282° schmelzenden Körper erhalten. Es ist schwerer löslich als die β-Verbindung in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in Nadeln, die bei 194 bis 196° schmelzen. In Kalilauge ist es leichter löslich als die β-Verbindung; nach längerem Stehen jedoch scheiden sich lange nadelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Nadeln ab, welche das Kalisalz darstellen. Die zwei Absorptionsbänder, welche die alkalische Lösung zeigt, sind nur sehr wenig weiter vom Roth entfernt, als die des Alizarins. Die Lösungen in Soda und Ammoniak haben eine mehr rothviolette Farbe, als die in Kalilauge. Der blauviolette Barytlack und der rothviolette Kalklack sind in Wasser unlöslich. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung, alkoholisches Bleiacetat eine blutrothe Lösung, aus der sich beim Kochen ein rother Niederschlag abscheidet. Von concentrirter Schwefelsäure wird das α-Nitroalizarin mit tief goldgelber Farbe gelöst; Absorption findet bei dieser Lösung im blauen Theil des Spectrums statt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Purpurin. Mit Thonerdebeizen entsteht eine orangerothe Farbe, ähnlich der des Aurins, mit Eisenbeizen ein röthliches Dunkelviolett. Ungebeizte Seide wird von α-Nitroalizarin hell goldgelb gefärbt. Reductionsmittel (Schwefelalkalien) verwandeln es in α-**Amidoalizarin**, welches aus Alkohol in dunkelbraunen, grün-metallisch schimmernden Nadeln krystallisirt und ungebeizte Seide violettroth färbt. Es kommt als **Alizaringranat R** [M] oder **Alizarincardinal** [By] in den Handel; mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure liefert es **Alizaringrün S** [M], welches mit Chrom gebeizte Zeuge grün färbt.

---

[1]) Ber. (1879) 12, 586.

Alizarinorange: $C_{14}H_7NO_6$ = (CO, CO; OH, OH, NO_2).

Das β-Nitroalizarin kommt unter folgenden Bezeichnungen in den Handel: Alizarinorange A [B], Alizarinorange N [M], **Alizarin OR [By], Alizarin OG [By].**

Wie oben angegeben, kann das β-Nitroalizarin bei der Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Alizarin direct oder in einem Lösungsmittel erhalten werden. Es entsteht auch nach Simon[1]) durch Kochen von Dinitro-m-oxyanthrachinon mit verdünnter Natronlauge. Es bildet den Hauptbestandtheil des im **Handel vorkommenden Alizarinorange.**

Darstellung. Das zu der Bereitung von Alizarinorange benutzte **Alizarin muss frei von Anthrapurpurin und Flavopurpurin sein.** Bei der Nitrirung kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. 1. Alizarin wird auf dem Boden geschlossener Kammern in dünnen Schichten ausgebreitet und den Dämpfen von salpetriger Säure ausgesetzt. Das Ende der Reaction ist zu erkennen, wenn eine Probe sich in verdunnter Natronlauge nicht mehr mit violetter, sondern mit gelbrother Farbe auflöst (Rosenstiehl, Caro). **2. Man löst 1 Thl. Alizarin in 20 Thln. Nitrobenzol auf** und leitet so lange salpetrige Säure ein, als letztere noch absorbirt wird (Caro). 3. Getrocknetes und fein gepulvertes Alizarin wird in Ligroin vertheilt und mit salpetriger Säure behandelt, bis eine kleine Probe sich in Alkali mit gelbrother Farbe löst. Hierauf wird abfiltrirt, der Rückstand abgepresst und durch Auflösen in verdunnter Natronlauge von Alizarin und Nebenproducten befreit. Durch anhaltendes Kochen wird das Ligroin entfernt, die Lösung mit Salzsäure versetzt und der erhaltene Niederschlag ausgewaschen und getrocknet [Bindschedler[2])]. 4. Man vertheilt 10 Thle. fein gepulvertes, reines, trockenes Alizarin in 100 Thln. Eisessig und setzt nach und nach 7 Thle. Salpetersäure von 42° B. hinzu. Es tritt gelinde Erwärmung ein, und es bildet sich ein dicker, gelber, aus nadelförmigen Krystallen bestehender Brei. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und in warmer, verdünnter Kalilauge gelöst. Beim Erkalten oder schneller bei weiterem Zusatz von Kalilauge fällt ein dunkel purpurfarbener Niederschlag aus, der aus der Kaliumverbindung des Nitroalizarins besteht. Etwa vorhandenes Alizarin bleibt in der Mutterlauge. Man wascht den Niederschlag mit verdünnter Kalilauge aus und zersetzt ihn mit Salzsaure [Caro, Schunk und Römer[3])].

Das β-Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in langen, lebhaft glänzenden, orangegelben Nadeln, oder zuweilen auch in Blättchen. Es schmilzt bei 244° und sublimirt in gelben Blättchen unter theilweiser Verkohlung. Aus Benzol krystallisirt es immer in Blättchen,

[1]) Ber. (1882) **15**. 69[illegible]. — [2]) Ind. (1878) **1**. 409. — [3]) Ber. (1879) **12**, 584.

aus Chloroform in Nadeln, aus Eisessig oder Alkohol in Nadeln oder Blättchen. Die Lösungen besitzen alle eine gelbe Farbe und zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung des Spectrums. Das Kali- und Natronsalz lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die Lösung zeigt zwei Bänder, bedeutend weiter entfernt vom Roth und nicht so scharf als die des Alizarins. In stärkerer Kalilauge und Natronlauge ist das Nitroalizarin nur beim Kochen löslich. In verdünntem kohlensaurem Natron und Ammoniak ist es mit etwas rötherer Farbe löslich als in Kalilauge; in stärkerer Sodalösung und starkem Ammoniak ist es schwer löslich. Die Lösungen zeigen dieselben Bänder. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit goldgelber Farbe aufgenommen. Sehr verdünnte Lösungen zeigen verwaschene Streifen an der Grenze des Grün und Blau. Baryt- und Kalklack sind braunroth gefärbt und unlöslich, ersterer ist etwas dunkler gefärbt. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag, der beim Kochen etwas löslich ist. Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung. Es ist ein kräftiger Farbstoff, welcher Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen matt röthlichviolett färbt. Das β-Nitroalizarin geht mit Essigsäureanhydrid in ein Nitrodiacetylalizarin: $C_{14}H_5(NO_2)(O.C_2H_3O)_2O_2$, über, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, aus Benzol und dann auch aus Alkohol und Eisessig krystallisirt werden kann und gelbe, bei 218° schmelzende Nadeln bildet. In Sodalösung ist es unlöslich. — Bei der Reduction — am besten mit Schwefelammonium — geht das β-Nitroalizarin in β-Amidoalizarin (Alizarinmarron [B]) über, welches schwer in Alkohol, besser in Eisessig löslich ist und daraus in metallisch glänzenden, tiefrothen, über 300° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es sublimirt in rothen Nadeln unter Zersetzung. Von Schwefelsäure wird es mit tiefgelber Farbe aufgenommen. In Salzsäure ist es mit gelber Farbe löslich und liefert auf Wasserzusatz ein gelbes, durch Waschen mit Wasser zersetzliches Salz. Von Soda und Ammoniak wird es mit braunrother Farbe aufgenommen. In Kalilauge ist es mit blauer Farbe löslich; diese Lösung zeigt anfangs keine, später zwei Bänder, während sie zuerst violett, dann farblos wird. Thonerdebeizen sind mattroth, Eisenbeizen mattgrau gefärbt.

Wird das β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Alizarinblau.

Handelsproduct. Das Alizarinorange kommt als eine hellgelbe Paste von 10 bis 20 (gewöhnlich 15) Proc. Trockengehalt in den Handel und dient, besonders in Verbindung mit salpetersaurer Thonerde, als echter, orangegelber Farbstoff. Mit Chrommordant liefert es Cachoufarben. Ausserdem wird es zur Dartellung von

Alizarinblau verwendet. Beim Stehen der Paste scheidet sich der Farbstoff am Boden ab. Durch Umschütteln soll das Product sich wieder rasch in eine gleichmässige Mischung überführen lassen. Zur Untersuchung der Paste wird bei 105⁰ eine Wasserbestimmung vorgenommen, ausserdem Prüfung des Aschengehaltes und Probefärben. Auf der Faser wird der Farbstoff durch Seifenlösung lebhafter; Ammoniak oder Natronlauge ziehen den Farbstoff mit röthlichgelber Farbe ab. Durch Salzsäure oder durch eine Mischung von gleichen Theilen Salzsäure, Zinnchlorür und Wasser oder durch Aluminiumsulfatlösung wird der Farbstoff mit gelblicher Farbe abgezogen. Chlorkalk verändert ihn nicht.

Anwendung. Das Färben der Baumwolle und Wolle geschieht wie mit Alizarin (s. o.).

Alizarinroth S [B]: (Strukturformel: CO, CO, OH, OH, SO_3Na).

Der auch Alizarinpulver W [By] und Alizarin W S Pulver [M] genannte Farbstoff bildet das Natronsalz der Alizarinmonosulfosäure.

Die Alizarinsulfosäure [1]) entsteht bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei ca. 140⁰ auf Alizarin.

Der Farbstoff findet zum Färben von Wolle auf Thonerdeweinsteinbeize und Chrombeize starke Verwendung.

Alizarinblau [B], [M]: (Strukturformel: CO, CO, OH, OH, N).

Dieser Farbstoff, welcher seiner Constitution nach ein Dioxyanthrachinonchinolin ist, kommt auch unter der Bezeichnung Alizarinblau R und GW [By] in den Handel.

Im Jahre 1877 studirte Prud'homme [2]) das Verhalten von Glycerin und Schwefelsäure gegen die Farbstoffe der Anthracen-

---

[1]) Gräbe und Liebermann, Ann. (1871) 160, 144; v. Perger, J. pr. Ch. (1878) N. F. 18. 173; Gräbe, Ber. (1879) 12, 571; D. R.-P. Nr. 3565. — [2]) Zeitschr. chem. Grossg. 2. 462.

reihe und fand, dass Alizarin bei dieser Reaction einen Körper liefert, dessen alkalische Lösungen orangegelb gefärbt sind, ferner dass β-Nitroalizarin in ein Gemenge von zwei Farbstoffen übergeht, von denen der eine mit Thonerde gebeizte Zeuge violett, mit Eisen gebeizte blau färbt, während der andere mit denselben Mordants versehenen Stoffen braune Farben ertheilt. Brunck[1]) verfolgte die letzteren beiden Farbstoffe genauer und arbeitete die Darstellungsmethoden des blaufärbenden Körpers soweit aus, dass derselbe im Grossen dargestellt werden konnte.

Die Zusammensetzung und Constitution des Alizarinblaus und die Zersetzung desselben wurden von Gräbe[2]) festgestellt und untersucht. Die Bildung des Blaus erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3\,H_2O + O_2.$$

Der bei der Reaction frei werdende Sauerstoff bewirkt wahrscheinlich die Bildung der braunen Nebenproducte.

Darstellung. 1. Auerbach[3]) empfiehlt folgende Vorschrift: Man erhitzt 2 Thle. Nitroalizarin, 3 Thle. Glycerin und 10 Thle. Schwefelsäure. Die Reaction tritt schon bei 90° ein und verläuft ziemlich stürmisch, wobei die Temperatur auf 150° steigt. Kocht man die Schmelze, nachdem die Einwirkung vorüber ist, mit Wasser aus, so erhält man eine dunkel braunrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff als schwefelsaures Salz in braunen Flocken abscheidet. Werden die letzteren abfiltrirt und ausgewaschen, so verlieren sie die Schwefelsäure und werden blau.

2. β-Amidoalizarin wird mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol erhitzt.

Soll das Alizarinblau aus der Paste des Handels dargestellt werden, so wird dieselbe getrocknet und der Rückstand wiederholt aus Benzol umkrystallisirt.

Das Alizarinblau ist unlöslich in Wasser, kaum in Alkohol, Aether und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in bräunlichvioletten, bei 270° schmelzenden Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich das schwefelsaure Salz in Form rothgefärbter, feiner Nadeln aus. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid geht es in das bei 241° schmelzende Dibenzoylalizarinblau: $C_{17}H_7NO_2(O.CO.C_6H_5)_2$, über. Wird es mit starkem wässerigem Ammoniak einige Stunden auf 200° erhitzt, so entsteht das bei 255° schmelzende Amid des Alizarinblaus: $C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$, welches mit Metallen keine Salze mehr bildet. Durch Destillation von Alizarin-

---

[1]) Ber. (1878) 11, 522. — [2]) Ann. (1880) 201, [illegible]; Ber. (1878) 11, 522, 1646; (1879) 12, 1416; (1882) 15, 1788. — [3]) Chemikerztg. (1879) 3, [illegible], 682. Das Anthracen, S. 15[illegible]

blau mit Zinkstaub entsteht das bei 170° schmelzende und bei 446° siedende **Anthrachinolin:**

$$C_{17}H_{11}N = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CH[1]\\ \quad\;|\\ [2]CH[2]\end{array}\right\}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[5]N=\!=CH\\ \qquad\quad\;|\\ [6]CH-CH\end{array}\right. .$$

Dieses entsteht auch[1]) aus Amidoanthracen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure und ist eine dem Acridin sehr ähnliche tertiäre Base, welche mit Säuren krystallisirt und beständige, gelb gefärbte Salze liefert und bei der Oxydation mit Chromsäure in **Anthrachinonchinolin:**

$$C_{17}H_9NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CO[1]\\ \\ [2]CO[2]\end{array}\right\}C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[5]N=\!=CH\\ \qquad\quad\;|\\ [6]CH-CH\end{array}\right. ,$$

übergeht. Dieses ist eine dem Anthrachinon in Betreff der Beständigkeit vergleichbare, bei 185° schmelzende Base, welche, wie letzteres, mit Zinkstaub und Natronlauge eine rothe Lösung liefert. Oxydationsmittel verwandeln das Alizarinblau in Phtalsäure. Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker etc.) geben in alkalischer Lösung eine Küpe, indem eine gelbbraune Lösung erhalten wird, aus welcher sich der Farbstoff bei Gegenwart der Luft mit blauer Farbe wieder abscheidet.

Salze. Das Alizarinblau vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das Chlorhydrat: $C_{17}H_9NO_4 . HCl$, scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine heiss gesättigte Lösung von Alizarinblau in Benzol als ein roth gefärbter, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Von Wasser wird es vollständig in Alizarinblau und Salzsäure zerlegt. Das schwefelsaure Salz wird beim Auflösen von Alizarinblau in concentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Wasser in Form rother Nadeln erhalten. Es lässt sich aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiren. Durch viel Wasser wird es zersetzt. Das Pikrat: $C_{17}H_9NO_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet dunkel orangerothe, bei 245° schmelzende Prismen. Mit Basen bildet das Alizarinblau blaue oder grüne Verbindungen. Von diesen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, aber nur schwer. Die ammoniakalische Lösung des Alizarinblaus ist blau. Die alkoholische, ammoniakalische Lösung zeigt ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum[2]). Von Kalilauge oder Natronlauge wird das Alizarinblau je nach der Menge des Alkalis mit blauer oder grüner Farbe gelöst. Die blauen Lösungen enthalten wahrscheinlich die sauren, die grünen die neutralen Salze. Ueberschüssiges Alkali fällt den Farbstoff in bläulichgrünen Flocken. Die meisten Salze der anderen Metalle erzeugen in den ammoniakalischen Lösungen des Alizarinblaus blaue oder grünlichblaue Fällungen. Der Eisenkalk, Kalklack und Barytlack sind grünlichblau, der Thonerdelack und Chromlack blauviolett, der Zinnlack rothviolett. Hierauf beruht die Anwendung des Alizarinblaus in der Färberei und im Kattundruck; besonders findet der durch

---

[1]) C. Gräbe, Ber. (1884) 17, 170. — [2]) Ber. (1878) 11, 1572.

Aufdruck mit Chromacetat und darauf folgendes Dämpfen gebildete Chromlack Verwendung.

Alizarinblau S [B]: (Strukturformel: C mit OH und SO_3Na; OH; OH; N; C mit OH und SO_3Na),

wird aus Alizarinblau und Natriumbisulfit erhalten und ist die gewöhnliche Form, in welcher ersterer Farbstoff in den Handel kommt und Verwendung findet.

Der Farbstoff wurde 1881 von H. Brunck erfunden [1]). Er bildet ein chokoladebraunes, in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver.

Isomere des Alizarins.

Chinizarin: (Strukturformel: CO, CO, OH, OH),

entsteht nach Grimm [2]) durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure mit Hydrochinon (beste Methode) oder [nach Baeyer und Caro [3])] mit allen denjenigen Substanzen, welche durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Hydrochinon oder dessen Sulfosäuren übergehen. An Stelle des Hydrochinons etc. kann nach Baeyer und Caro [4]) auch p-Chlorphenol dienen (Ausbeute 8 bis 10 Proc.; als Nebenproducte entstehen Purpurin und Chinizarinsulfosäure). Schunck und Römer [5]) erhielten es auch durch Erhitzen von Purpurin im geschlossenen Rohr auf 300°.

Es krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzol oder Alkohol in tiefrothen Nadeln. Die Lösungen in Aether und Schwefelsäure sind durch die grüngelbe Fluorescenz und charakteristische Absorptionsspectra [6]) ausgezeichnet. Es sublimirt in Nadeln, die bei 194 bis 195° schmelzen. Von Alkalien wird es mit blauer Farbe gelöst. Es färbt Beizen nicht an. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 200°. Durch Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein wird es in Purpurin verwandelt. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reducirt es zu Oxyhydroanthranol [7]):

[1]) D. R.-P. Nr. 17695. — [2]) Ber. (1873) 6, 508. — [3]) Ibid. (1874) 7, 978. — [4]) Ibid. (1875) 8, 152; vgl. Liebermann und Giesel, Ann. (1882) 212, 10. Ber. (1877) 10, 608. — [5]) Ibid. (1877) 10, 554. — [6]) Ibid. (1873) 6, 511. — [7]) Ibid. (1877) 10, 609; (1878) 11, 1611; Ann. (1882) 212, 15.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3(OH) \text{ (Schmelzp. 99°)},$$

woraus durch Oxydation Erythrooxyanthrachinon entsteht.

Beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen liefert das Chinizarin unter Austritt der Hydroxylgruppen Condensationsproducte, deren Sulfosäuren werthvolle Säurefarbstoffe ohne beizenziehende Eigenschaften sind.

Derartige Farbstoffe kommen unter den Namen Alizarincyaningrün und Alizarinreinblau in den Handel.

```
                          OH
              CO
Anthrarufin:                    .
              CO
      OH
```

entsteht nach Schunck und Römer[1]) beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure und findet sich daher im Anthraflavon. Es wird leichter nach Liebermann und Böck[2]) erhalten, wenn man die β-Anthracendisulfosäure mit Kali schmilzt, das dabei entstehende β-Dioxyanthracen (Rufol) acetylirt, das gebildete Diacetyldioxyanthracen (Schmelzp. 197 bis 199°) oxydirt und aus dem gewonnenen Diacetyldioxyanthrachinon die Acetylgruppen durch Kochen mit Alkalien abspaltet. Man kann auch einfacher die β-Anthracendisulfosäure oxydiren und die erhaltene ϱ-Anthrachinondisulfosäure mit Kali verschmelzen.

Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Schwefelkohlenstoff, reichlicher in Benzol. Diese Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen keine Absorptionsstreifen. Aus Alkohol krystallisirt es in gelben Tafeln, die bei 280° schmelzen. Es ist in concentrirter Schwefelsäure löslich. Concentrirtere Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht kirschroth, im auffallenden zeigen sie eine starke, kermesfarbene Fluorescenz. Verdünntere Lösungen nehmen eine prächtige carmoisinrothe Färbung an. Nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äusserst scharfe Absorptionsbänder und ein drittes schwächeres. In Kalilauge ist das Anthrarufin mit gelber Farbe löslich. Von Ammoniak, Sodalösung, Kalk- oder Barytwasser wird es nicht gelöst. Es färbt Beizen nicht. Die Acetylverbindung schmilzt bei 245°. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Anthrarufin Oxyanthrarufin (= Oxychrysazin).

---

[1]) Ber. (1878) 11, 1176. — [2]) Ibid. (1878) 11, 1616; (1879) 12, 188, 1287.

Das Anthrarufin bildet das Ausgangsmaterial für das Wolle in saurem Bade schön blaufärbende Alizarinsaphirol R [By], welches wahrscheinlich eine Diamidoanthrarufindisulfosäure ist.

Trioxyanthrachinone.

1. Purpurin: $C_{14}H_8O_5$ [Strukturformel: Anthrachinon-Gerüst mit zwei CO-Brücken und drei OH-Gruppen am rechten Ring].

Das Purpurin wurde von Robiquet und Colin[1] im Jahre 1826 gleichzeitig mit dem Alizarin im Krapp entdeckt, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten. Gaultier de Claubry und Persoz beschrieben es später als *matière colorante rose*, Runge als Krapppurpur, Debus als Oxyalizarinsäure. Der Körper wurde zu wiederholten Malen analysirt, seine richtige Zusammensetzung aber erst von Strecker und von Gräbe und Liebermann festgestellt. Die Constitution des Purpurins ergiebt sich aus seiner Bildungsweise aus Chinizarin und daraus, dass es bei der Oxydation in Phtalsäure übergeht.

Das Purpurin kommt neben Alizarin und anderen Substanzen im Krapp vor; es entsteht wahrscheinlich aus einem der Ruberythrinsäure analogen Glycosid, welches in der Krappwurzel gebildet wird. Bei der Darstellung des künstlichen Alizarins tritt es nicht auf, indem die α- und β-Anthrachinondisulfosäuren beim Schmelzen mit Aetznatron kein Purpurin, wohl aber zwei Isomere desselben liefern. Jedoch kann das Purpurin durch Oxydation des Alizarins[2]) mittelst Arsensäure oder Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden. Es bildet sich auch durch Erhitzen von β-Nitroalizarin mit Schwefelsäure (Caro), durch Oxydation von Chinizarin[3]) oder Xanthopurpurin[4]) oder durch Erhitzen von Tribromanthrachinon[5]) mit Aetznatron und etwas Wasser auf 200°.

Darstellung. 1. Aus Alizarin. Nach de Lalande[6]) verfährt man in folgender Weise: 1 Thl. trockenes und gepulvertes Alizarin wird in 8 bis 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure von 66° gelöst und mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Thl.

---

[1]) Ueber die Geschichte des Purpurins vergl. Alizarin. — [2]) De Lalande, Ber. (1874) 7, 1545. — [3]) Baeyer und Caro, Ber. (1875) 8, 152. — [4]) E. Noah, Ber. (1886) 19, 333. — [5]) Diehl, ibid (1878) 11, 184. — [6]) Diehl, Ber. (1874) 7, 1545; Monit. scientif. 1874, p. 1149. Franz. Pat. Nr. 104 148; Zeitschr. chem. Grossg. 3, 662; Dingl. pol. J. (1878) 229, 462; vergl. de Lalande, Engl. Pat. 1874, Nr. 2841; Ber. (1876) 9, 644.

Braunstein oder Arsensäure versetzt. Man erhitzt dieses Gemisch langsam auf 150 bis 160° und erhält dasselbe so lange bei dieser Temperatur, bis eine Probe beim Uebersättigen mit Aetzkali die rothe Farbe der alkalischen Purpurinlösung zeigt. Die ganze Masse wird darauf mit 20 bis 30 Vol. Wasser verdünnt, der abgeschiedene Farbstoff mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Alaunlösung gekocht und die dabei erhaltene Lösung des Purpurins filtrirt. Man scheidet darauf das Purpurin aus dem Filtrat durch eine Säure ab und reinigt es durch wiederholtes Lösen in Alaunlösung und Abscheiden mit Säuren und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Ausbeute beträgt bei Versuchen im Kleinen 101 Proc., im Grossen 90 Proc. und darüber.

2. Aus Krapp. Ist der Krapp frisch, so kann man sich der bei Alizarin angegebenen Methode von Kopp bedienen, welche auf der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Glycoside der Krappwurzel gegen verdünnte Schwefelsäure beruht. Das dabei gebildete Purpurin ist jedoch nicht rein, sondern enthält noch beträchtliche Mengen von Pseudopurpurin (Purpurincarbonsäure), welches jedoch durch Erhitzen mit Glycerin oder Salzsäure auf etwa 120° oder mehrstündiges Kochen mit Wasser[1]) in Purpurin übergeführt werden kann. Aelterer Krapp, Krappextracte etc. werden zur Trennung von Alizarin und Purpurin mit Alaunlösung ausgekocht, wodurch das Purpurin ausgezogen wird. Es wird wie nach der Vorschrift 1. gereinigt.

Eigenschaften[2]). Das Purpurin ist in kochendem Wasser mit tiefgelber, ins Rothe spielender Farbe löslich; diese Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Von Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird es mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösungen zeigen zwei Absorptionsbänder, von denen das eine mit F zusammenfällt, das andere dicht an E, mehr nach dem Roth zu, liegt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rosenrother Farbe aufgenommen; die Lösung zeigt drei Absorptionsstreifen, von denen der eine im Gelb liegt, die anderen mit den obigen übereinstimmen. Von Alkohol wird es leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Aus wasserhaltigem Alkohol krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser in langen, glänzenden, orangerothen bis orangegelben Nadeln. Aus starkem Alkohol wird es in kleineren, wasserfreien, tiefroth gefärbten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 253°. Schon bei 150° beginnt es in federartigen oder nadelförmigen Krystallen zu sublimiren. Von Sodalösung, Ammoniak, Kali- oder Natronlauge wird es mit hochrother Farbe gelöst; die Lösung zeigt zwei Bänder im Grün. In alkoholischer Natronlauge ist es beinahe unlöslich. In kochendem Baryt- oder Kalkwasser ist es unlöslich und liefert einen purpurrothen Lack. Die alkoholische Lösung des Purpurins giebt mit alkoholischem Kupferacetat einen gelben, mit alkoholischem Bleiacetat einen rothvioletten Niederschlag; dieser ist in einem

---

[1]) Compt. rend. (1874) 79, [illegible]. — [2]) Schunck u. Römer, Ber. (1877) 10, 551.

grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Die alkalische Lösung des Purpurins entfärbt sich beim Stehen am Licht, wobei das Purpurin zu Phtalsäure oxydirt wird[1]). Von kochendem Alaunwasser wird das Purpurin mit gelbrother, stark fluorescirender Farbe gelöst; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher theils aus freiem Purpurin, theils aus einer Purpurinthonerdeverbindung besteht. Versetzt man eine Lösung von Purpurin in Sodalösung mit Alaun, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, so bildet sich der in Wasser und Soda ganz unlösliche, rosenrothe Lack des Purpurins; derselbe wird von Alaunlösung beim Kochen aufgenommen.

Das Purpurin ist nach Vogel[2]) und v. Lepel[3]) ein ausgezeichnetes Reagens auf kleine Mengen Thonerde und Magnesia, da die Lösungen der Purpurinverbindung dieser beiden Substanzen sehr charakteristische Absorptionsstreifen geben. Es ist vortheilhaft, eine Spur Kalksalz bei der Ausführung dieser Prüfung zuzusetzen, da das Spectrum des Purpurins in reiner kalkfreier, ammoniakalischer Lösung dem der Purpurinmagnesia sehr ähnlich ist, durch eine Spur Kalk jedoch gänzlich verändert wird.

Handelsproduct. Der durch Oxydation von Alizarin dargestellte Farbstoff kommt als Purpurin [B] oder Alizarin Nr. 6 [M] in den Handel.

Purpurin färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge scharlachroth bis dunkelroth. Diese Farben werden durch Behandeln mit Seife lebhaft scharlachroth. Baumwolle, welche mit dem Türkischrothmordant versehen ist, färbt sich braunroth, nach dem Aviviren jedoch entsteht ein feuriges Türkischroth. Der Farbstoff wird wegen seines höheren Preises nur wenig begehrt. Er wurde früher zur Herstellung verschiedener Lackfarben benutzt, welche jetzt besser und billiger aus Alizarin, Isopurpurin und Flavopurpurin dargestellt werden.

Purpurin geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das bei 198 bis 200° schmelzende Triacetylpurpurin über. Wird Purpurin mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 300° erhitzt, so entsteht Chinizarin, welches bei der Oxydation wieder in Purpurin übergeht. Aehnliche Beziehungen, wie zwischen diesen beiden Substanzen, finden zwischen Purpurin und Purpuroxanthin statt. Das letztere geht bei der Oxydation in Purpurin über. Wird jedoch Purpurin mit Ammoniak im geschlossenen Rohre erhitzt, so wird Purpurinamid[4]) gebildet, aus welchem mit salpetriger Säure Purpuroxanthin erhalten werden kann.

---

[1]) Dralle, Ber. (1884) 17, 376. — [2]) Ber. (1877) 10, 157. — [3]) Ibid (1876) 9, 1845. — [4]) Ann. (1876) 183, 212.

2. Anthracenbraun [B], [M], [By]: (Strukturformel: $C_6H_4 <\frac{CO}{CO}> C_6H(OH)_3$; CO, CO, OH, OH, OH).

Dieses in der wissenschaftlichen Literatur als Anthragallol bekannte Trioxyanthrachinon entsteht nach Seuberlich[1]) durch Erhitzen von Gallussäure mit Benzoësäure oder von Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure oder von Phtalsäureanhydrid und Gallussäure mit Chlorzink. Es ist in Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig, besser in Alkohol, Aether und Eisessig mit braungelber Farbe löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit caramelartiger Farbe aufgenommen. Kalioder Natronlauge, welche frei von Thonerde und Kalk sind, lösen es mit schön grüner Farbe, welche bei ungehindertem Luftzutritt bald in eine braungelbe übergeht. Bei 290° sublimirt es, ohne zu schmelzen. Wird das Anthragallol mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht das bei 171 bis 175° schmelzende Triacetylanthragallol. Durch Oxydation geht es in Phtalsäure über. Natriumamalgam verwandelt es in Alizarin. Wird das Anthragallol mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht nach Wolf[2]) Anthracen.

Da das Anthragallol die drei Hydroxylgruppen an einen Benzolkern gebunden enthält und verschieden von Purpurin ist, so muss es die oben angeführte Formel haben.

Das Anthracenbraun färbt mit Chrom gebeizte Baumwolle braun.

3. Flavopurpurin: (Strukturformel: HO, CO, CO, OH, OH).

Dieser unter den Handelsnamen Alizarin GI oder RG [B], Alizarin SDG [M], Alizarin X [By] bekannte Farbstoff entsteht nach Schunck und Römer[3]) beim Schmelzen von α-Anthrachinondisulfosäure und der daraus gewonnenen Anthraflavinsäure mit Aetznatron. Da die einmal gebildete Anthraflavinsäure nur schwierig in Flavopurpurin übergeht, so ist es vortheilhafter, von der α-Anthrachinondisulfosäure auszugehen und letztere schnell bei möglichst hoher Temperatur zu verschmelzen.

[1]) Ber. (1877) 10, 38; vergl. Ber. (1887) 20, 867, 870. — [2]) Arch. des sciences phys. et nat. (1881) [3] 5, 478. — [3]) Ber. (1876) 9, 679; (1877) 10, 1821; Chemikerztg. (1882) 6, 710; Zeitschr. chem. Grossg. 2, 461.

Darstellung. Die Verschmelzung der anthrachinondisulfosauren Salze und demnach auch des α-anthrachinondisulfosauren Natrons (Flavosalzes) geschieht im Wesentlichen ebenso wie die des anthrachinonmonosulfosauren Natrons zu Alizarin. Man verschmilzt entweder das Gemisch der beiden durch Sulfuriren des Anthrachinons entstehenden Sulfosäuren (α- und β-) oder verarbeitet jede für sich. Die erhaltenen Purpurine werden je nach dem Bedürfniss der Componenten unter sich oder mit Alizarin gemischt.

a) Alizarin für Gelbstich aus dem Gemisch der Anthrachinondisulfosäuren.

900 kg Natronsalz der Disulfosäuren (durch Neutralisiren mit Soda erhalten),
144 „ Kaliumchlorat,
2100 „ Aetznatron und
6500 Liter Wasser

werden innerhalb 24 Stunden auf 170° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 4 bis 4.5 Atmosphären Druck innerhalb 42 bis 48 Stunden fertig geschmolzen. Die Schmelze wird auf 4° B. gestellt und, wie beim Alizarin angegeben ist, heiss mit Salzsäure, resp. Schwefelsäure gefällt und weiter verarbeitet.

b) Flavopurpurin.

200 kg α-anthrachinondisulfosaures Natron,
36 „ Kaliumchlorat,
400 „ Aetznatron und
890 „ Liter Wasser

werden bei 170 bis 180° und 5 bis 6 Atmosphären Druck innerhalb 25 bis 30 Stunden verschmolzen.

Das technische Flavopurpurin enthält nach G. Jellineck[1]) nur circa 70 Proc. reines Flavopurpurin; der Rest besteht zum grössten Theil aus Anthraflavinsäure. Zur Reindarstellung des Flavopurpurins schlägt er ein Verfahren vor, welches auf der Beobachtung beruht, dass aus der alkalisch-alkoholischen oder alkalisch-wässerigen Lösung des technischen Productes durch Bleiacetat zuerst nur Flavopurpurin in Form eines rothbraunen Bleisalzes fällt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird letzteres unter Verlust der Hälfte seines Bleigehaltes in ein etwas heller rothbraun gefärbtes Bleisalz verwandelt, während die übrigen in dem Handelsproduct enthaltenen Oxyanthrachinone aus ihren Bleisalzen durch Kohlensäure in Form weisser oder ganz hellgelber Flocken ausgeschieden werden. Das ursprüngliche Bleisalz des Flavopurpurins ist nur in Kali und Natron, nicht in Ammoniak löslich; das durch Einleiten von Kohlensäure erzielte saure Salz löst sich auch in Ammoniak.

Das Flavopurpurin ist wenig in kochendem Wasser und in Aether, leicht in kaltem Alkohol und heissem Eisessig löslich und krystallisirt in gelben, über 330° schmelzenden Nadeln. Die Triacetylverbindung schmilzt bei 195 bis 196°. Von reiner, concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothvioletter Farbe aufgenommen. Diese Lösung wird durch Spuren von salpetriger Säure rothbraun.

---

[1]) Ber. (1888) 21, 2524.

In Kalilauge ist es mit Purpurfarbe löslich; diese Lösung ist röther als die mit Isopurpurin, nicht so roth als die mit Purpurin erhaltene. Von Ammoniak oder Soda wird es mit gelbrother Farbe aufgenommen. Die alkalische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, ähnlich wie Alizarin, aber etwas entfernter vom Roth, und einen breiten Streifen im Blau. In heissem Barytwasser ist es nur wenig mit rothvioletter Farbe löslich. Das Flavopurpurin kommt gewöhnlich als Paste von 20 Proc. in den Handel. Es färbt gebeizte Zeuge und zwar mit Thonerde gebeizte bedeutend gelber als Isopurpurin; mit Eisenbeizen entsteht ein sehr rothes Violett. Flavopurpurin empfiehlt sich mehr zum Drucken, Isopurpurin zum Färben, weil das letztere die starke Avivage besser aushält, während das erstere sich beim Aufdruck leichter fixiren lässt, d. h. nur schwaches Dämpfen erfordert, um ein schönes Gelbroth zu liefern. Für Diejenigen, welche nur schwach aviviren, kann auch Flavopurpurin zum Färben dienen, ebenso Isopurpurin für solche zum Druck, welche mit gespanntem Dampfe lange dämpfen. Der Thonerdelack (roth) und der Eisenlack (violett) des Flavopurpurins sind auf der Faser gegen eine alkalische Lösung von Ferricyankalium beständig.

Auf Wolle wird das Flavopurpurin wie Alizarin angewendet. Das Natronsalz der Sulfosäure des Flavopurpurins kommt als **Alizarin SSS** in den Handel.

Durch Nitriren geht das Flavopurpurin in β-Nitroflavopurpurin über, welches als **Alizarinorange G** [M] in den Handel kommt. Hieraus entsteht mit Glycerin und Schwefelsäure das entsprechende Chinolinderivat: **Alizarinschwarz P** [M], dessen Bisulfitverbindung als **Alizarinschwarz S** [M] verkauft wird.

4. Isopurpurin: HO, CO, CO, OH, OH (Strukturformel).

Der Farbstoff ist in der wissenschaftlichen Literatur auch unter den Namen **Anthrapurpurin** und **Oxyisoanthraflavinsäure** bekannt. Im Handel führt er die Bezeichnungen: **Alizarin GD** [M], **Alizarin RX** [M], **Alizarin SX extra** [By].

Das Isopurpurin wurde fast gleichzeitig von **Auerbach**[1]) und **Perkin**[2]) in dem künstlichen Alizarin entdeckt und von Letzterem

[1]) Monit. scientif. 1872. p. 368. 686; vergl. ibid. (1879) [3] 9. 872. —
[2]) J. pr. Ch. (1873) N. F. 8, 241; Ber. (1873) 6, 149; (1876) 9, 281.

Anthrapurpurin genannt. Es entsteht durch Schmelzen von β-Anthrachinondisulfosäure oder der daraus zuerst entstehenden Isoanthraflavinsäure[1]) mit Aetznatron unter Zusatz von chlorsaurem Kalium bei 180 bis 200°. Aus diesem Grunde bildet es mit Flavopurpurin den Hauptbestandtheil des Alizarins mit Gelbstich. Es wurde namentlich in England viel dargestellt und zwar von Perkin und Sohn aus Dichloranthracen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt die Isopurpurinpaste (20procentig) unter den Marken SX und GD in den Handel. Die Marken RX, RA und RR (Skarlet) derselben Fabrik enthalten Gemenge von Flavopurpurin und Isopurpurin. Die gelbstichigen Marken GF, GF_x, GF_y und GG enthalten Mischungen von Flavopurpurin, Isopurpurin und etwas Alizarin.

Darstellung. Die Ueberführung der β-Anthrachinondisulfosäure in Isopurpurin geschieht in den deutschen Fabriken ganz in derselben Weise, wie die Darstellung des Alizarins aus Anthrachinonmonosulfosäure und des Flavopurpurins (s. o.) aus α-Anthrachinondisulfosäure. Man verschmilzt z. B. 200 kg des Natronsalzes der β-Disulfosäure mit 40 kg chlorsaurem Kali, 700 kg Aetznatron und 1260 Liter Wasser bei 170° und 5 Atmosphären Druck. Das anthrachinondisulfosaure Natron muss möglichst frei von Glaubersalz sein. Die Weiterverarbeitung geschieht wie die des Alizarins und Flavopurpurins.

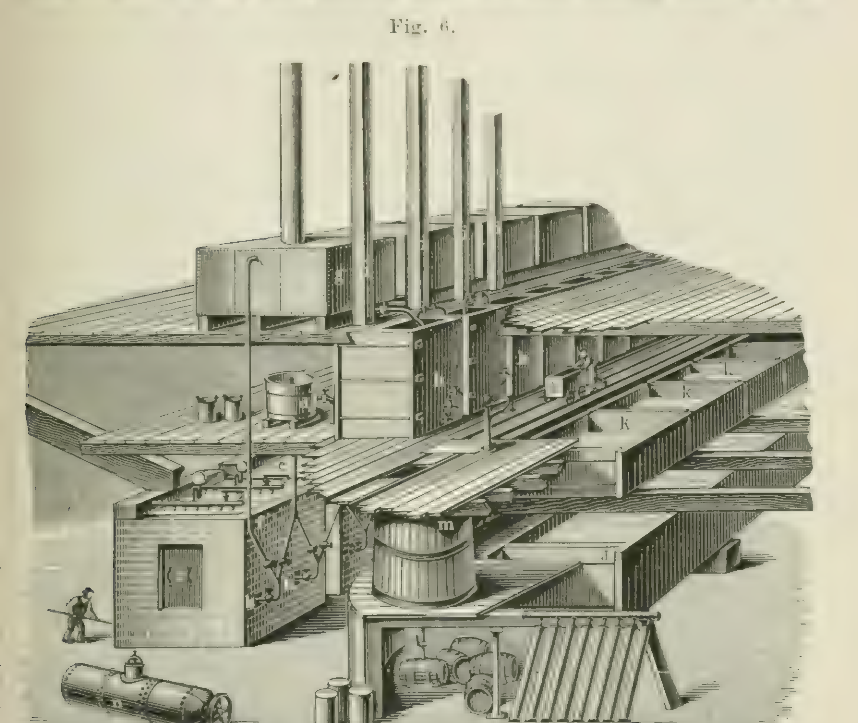
Perkin[2]) bediente sich zur Ueberführung der beiden Disulfosäuren in die Purpurine des in Fig. 6 abgebildeten Apparates. Letzterer besteht aus einem Howard'schen Sicherheitskessel, einem System von zehnzölligen, gezogenen eisernen Röhren, in welchen das Erhitzen des β-anthrachinondisulfosauren Natriums mit Aetznatron vorgenommen wird. Das untere horizontale Verbindungsrohr (*a* Fig. 6) des Röhrensystems enthält auf der einen Seite eine vier Zoll weite Oeffnung zum Reinigen des Apparates, welche durch Deckel und Schrauben verschliessbar ist. Auf der anderen Seite der horizontalen Röhre befindet sich eine kleinere Oeffnung zur Aufnahme der Röhren, welche zum Füllen und Entleeren des Apparates dienen. Oben enthält das Röhrensystem ein horizontales Verbindungsrohr mit Manometer und Sicherheitsventil. Man verfährt bei der Darstellung des Präparates in folgender Weise. In einem über dem Ofen stehenden eisernen Gefass (*d* Fig. 6) bringt man 350 kg 70procentiges Aetznatron und die nöthige Menge Kaliumchlorat in 650 kg einer concentrirten Lösung von β-anthrachinondisulfosaurem Natrium zur Losung und lässt die letztere in die Druckröhren einfliessen. Das Gemisch wird darauf 24 Stunden im Luftbade auf 180° erhitzt. Zeigt eine herausgenommene Probe, dass der Process beendigt ist, so lässt man die Flussigkeit, durch den eigenen Dampfdruck getrieben, in hochstehende eiserne Bassins (*g*) treten, aus welchen man sie in holzerne, ausgebleite Kufen fliessen lasst, worin sie mit Schwefelsaure zusammengebracht wird. Die unter Aufschaumen frei werdende schweflige

---

[1]) Schunck und Römer, Ber. (1876) **9**, 678; (1877) **10**, 1821; vergl. Zeitschr. chem. Grossg. **2**, 461; **3**, 662. Dingl. pol. J. (1878) **229**, 462. — [2]) J. of the society of arts (1879) **27**, 591; Monit. scientif. (1879) [3] **9**, 997.

Säure entweicht durch Schornsteine. Man lässt den ausfallenden Niederschlag absitzen, entfernt die oben befindliche Flüssigkeit und filtrirt den Rückstand mit Hülfe der Luftpumpe durch Sandfilter, oder besser mit der Filterpresse. Das erhaltene Product wird ausgewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirt und die anorganischen Salze möglichst entfernt sind, und in

Fig. 6.



Apparat zur Darstellung von Isopurpurin.

a System von eisernen Druckröhren. — *be* Rohr zum Füllen, *bf* Rohr zum Entleeren der Druckröhren. — *d* Eiserne mit Dampfmantel umgebene Kufe zum Mengen des Aetznatrons und der Lösung des β-anthrachinondisulfosauren Natriums. — *c* Thür zum Reguliren der Temperatur. — *g* Eiserne Bassins, aus denen die Farbstofflösung in die ausgebleiten, hölzernen Fällungsbottiche *hh* fliesst. — *ii* Schornsteine zum Entweichen der schwefligen Säure. — *J* Reservoire zum Aufbewahren von Laugen, aus denen sich nach und nach noch etwas Farbstoff absetzt. — *kk* Vorrichtungen zum Filtriren; heute durch Filterpressen ersetzt. — *l* Wagen zum Transportiren des Niederschlages nach dem Mischungsbottich *m*, aus dem die Füllung in Holzfässer geschieht.

grosse Mischgefässe gebracht, wo es mit Wasser zu einer gleichmäsigen Paste angerührt wird. Letztere wird in Holzfässer gefüllt und als Alizarin für Gelb oder Alizarin mit Gelbstich in den Handel gebracht.

Das Isopurpurin ist wenig in kochendem Wasser und in Aether löslich. In kochendem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in orangefarbenen, wasserfreien Nadeln, welche erst über 300° schmelzen. Von reiner concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner, von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe aufgenommen. In Kalilauge ist es mit violetter Farbe löslich; der Ton ist aber röthlicher, als der einer Alizarinlösung. Von Wasser wird es schwer mit violetter Farbe gelöst, die Lösung zeigt Absorptionsstreifen. Ammoniak oder kohlensaures Natrium löst es mit violetter Farbe. In Alaun ist es wenig löslich. Es färbt Beizen mit dem Alizarin ähnlichen Tönen an, doch ist das mit Thonerde entstehende Roth etwas gelber und zeigt mehr Feuer. Das mit Eisenbeizen erhaltene Violett ist mehr grau, schieferfarben und hat wenig Werth. Auf der Faser widersteht der Thonerdelack des Isopurpurins der Einwirkung des alkalischen Ferricyankaliums, der Eisenlack wird zerstört. Die Unterschiede in dem Verhalten des Isopurpurins, Alizarins, Flavopurpurins und Purpurins sind oben angeführt.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Protocatechusäure. Das Triacetylisopurpurin schmilzt bei 220 bis 222°.

Zum Druck mit Isopurpurin (oder Flavopurpurin) empfiehlt G. Stein folgende Vorschrift:

Es werden kalt zusammengegeben:

6700 g	Stärketraganthverdickung.
1200 „	Alizarin von 20 Proc. gelbstichig.
400 „	essigsaurer Kalk von 15° B.,
800 „	Olivenöl,
900 „	Rhodanaluminium von 19° B.
10 000 g	

Man verfährt beim Druck, wie bei Alizarinroth angegeben wurde.

Auf Wolle wird Isopurpurin wie Alizarin angewendet. Das Natronsalz der Sulfosäure kommt als Alizarin SS in den Handel.

Tetraoxyanthrachinone.

Durch Erhitzen von Oxyanthrachinonen und Chinolinderivaten derselben mit rauchender Schwefelsäure [1]), besser noch in Gegenwart von Borsäure, werden neue Hydroxylgruppen eingeführt, wobei als Zwischenproducte Sulfosäuren, dann daraus Schwefelsäure-

---

[1]) Bohn, Ber. (1890) 23, 3739; Schmidt u. Gattermann, J. pr. Ch. 43, 237, 246; 44, 103. Graebe und Philipps, Ann. 276, 21.

äther resp. Borsäureäther entstehen. Die neuen Hydroxyle treten wo möglich in den bisher unbesetzten Kern in Parastellung (Chinizarinstellung).

OH CO OH
OH
Alizarinbordeaux B [By]: ,
OH CO

wurde von Rob. E. Schmidt (1890) durch Oxydation von Alizarin mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure und Verseifen des zunächst gebildeten Schwefelsäureesters des Tetraoxyanthrachinons dargestellt. Vergl. D. R.-P. Nr. 60885. Der Farbstoff bildet eine braunrothe, in Wasser unlösliche Paste. In Natronlauge ist er mit rothvioletter Farbe löslich. Er färbt mit Thonerde gebeizte Wolle bordeaux, mit Chrom gebeizte Stoffe dunkel violettblau.

CO OH
HO
Anthrachryson: ,
OH
OH CO

erhalten durch Erhitzen von 1, 3, 5-Dioxybenzoësäure mit Schwefelsäure, ist das Ausgangsmaterial für einige Farbstoffe.

Wird das daraus herstellbare Dinitroanthrachryson mit Schwefelnatrium erhitzt, so entsteht ein schwefelhaltiger Farbstoff, welcher als **Säurealizaringrün G** [1]) in den Handel kommt.

Die aus Anthrachryson erhältliche Diamidoanthrachrysondisulfosäure giebt beim Kochen mit Alkali eine Hexaoxyanthrachrysondisulfosäure, welche als Säurealizarinblau [2]) [M] in den Handel kommt und zum Färben von Wolle dient.

NaO_3S OH
OH CO OH
OH
Alizaringrün S in Teig [B]: ,
OH CO N
HO SO_3Na

[1]) D. R.-P. Nr. 73684. — [2]) D. R.-P. Nr. 75490.

wird nach Bohn[1]) durch Erhitzen von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure und Behandeln des Reactionsproductes mit Natriumbisulfit dargestellt.

Das Handelsproduct bildet eine braunschwarze Lösung. Auf gechromter Wolle giebt der Farbstoff eine echt bläulichgrüne Farbe.

Pentaoxyanthrachinone.

Alizarincyanin R [By]:

OH CO OH
OH
OH CO OH ,

wird nach D. R.-P. Nr. 62018 durch Oxydation von Alizarinbordeaux (s. o.) mit Braunstein und Schwefelsäure und Erhitzen des dabei auftretenden Zwischenproductes mit Säuren gewonnen. Es bildet eine dunkelbraune Paste und färbt mit Thonerde gebeizte Wolle blau.

Beim Erhitzen mit Ammoniak geht das oben erwähnte Zwischenproduct nach D. R.-P. Nr. 62505 in einen anderen Farbstoff über, welcher als Alizarincyanin G [By] in den Handel kommt.

Alizarinindigblau S in Teig [B]:

OH SO_3Na
OH CO OH
HO OH
CO N
OH
HO SO_3Na .

wird nach D. R.-P. Nr. 47252 durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizaringrün bei 200° und nachherige Behandlung mit Natriumbisulfit dargestellt. Der Farbstoff bildet eine braunschwarze Paste. Er färbt mit Chrom gebeizte Wolle indigoblau.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 46654; vergl. Gräbe, Ber. (1890) 23, 3739.

Hexaoxyanthrachinone.

Rufigallussäure: (Strukturformel: Anthrachinongerüst mit zwei CO-Gruppen, Substituenten HO, HO, OH, OH, OH, OH),

wurde zuerst von Robiquet[1]) durch Erhitzen von Gallussäure mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 140° erhalten:

$$2\,C_6H_2(OH)_3CO_2H = 2\,H_2O + C_{14}H_8O_8.$$

Robiquet gab ihr die Formel $C_7H_4O_2$. Jaffé[2]) lehrte, dass dieselbe zu verdoppeln sei, weil die Rufigallussäure bei der Destillation über Zinkstaub in Anthracen übergeht. Nach seinen Betrachtungen über die Bildung der Säure hielt er die letztere, indem er die damals angenommene Constitutionsformel des Anthracens: $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$, zu Grunde legte, entweder für ein Tetraoxyanthrachinon oder für ein Hexaoxyanthrachinon. Klobukowsky konnte eine Hexaacetyl- und eine Hexaäthylrufigallussäure erhalten und wies dadurch nach, dass die Rufigallussäure als ein Hexaoxyanthrachinon aufzufassen ist.

Darstellung. 1 Thl. bei 100° getrocknete Gallussäure wird in einem mit Ventil verschlossenen Kolben mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, bis keine Vermehrung des ausgeschiedenen rothbraunen krystallinischen Salzes von Rufigallussäure mehr eintritt. Hierauf lässt man erkalten und giesst in 10 Thle. kaltes Wasser. Man lässt absitzen und wäscht zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Dann wird mit Aether, ätherhaltigem Weingeist, dann in mässiger Wärme mit Alkohol von 90 Proc. ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 70 Proc.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Aceton mit brauner Farbe. Von Alkalien wird sie mit blauer Farbe gelöst. Sie färbt gebeizte Zeuge in unreinen Tönen an und zwar Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett, Chrombeizen braun. Durch Natriumamalgam wird sie nach Widnmann zu Alizarin reducirt.

Mit Anthragallol gemischt, kommt Rufigallussäure im Anthracenbraun vor.

---

[1]) Ann. (1836) 19, 204. — [2]) Ber. (1870) 3, 695; vergl. Klobukowsky und Nölting, ibid. (1875) 8, 951; Klobukowsky, ibid. (1876) 9, 1256.

Anthracenblau WR [B]: OH, HO, CO, OH, CO, OH, OH, OH.

Nach D. R.-P. Nr. 67102 wird durch Erhitzen von 1.5-Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydrid mit oder ohne Reductionsmittel zunächst ein Zwischenproduct (Schwefelsäureäther) dargestellt, woraus durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure der Farbstoff entsteht.

Der eine schwarzbraune Paste bildende Farbstoff färbt mit Thonerde gebeizte Wolle violett, mit Chrom gebeizte Wolle blau.

Eine Disulfosäure dieses Anthracenblaus ist das oben erwähnte Säurealizarinblau BB und GR [M].

10. Indophenole.

Als Indophenole bezeichnet man Farbstoffe, welche durch gemeinsame Oxydation von Paradiaminen mit Phenolen oder durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Phenole hergestellt werden. Technisch kommen wesentlich nur der aus Nitrosodimethylanilin (resp. Amidodimethylanilin) und α-Naphtol erhaltene und Indophenol genannte Farbstoff und seine Leukoverbindung (Indophenolweiss) in Betracht.

Indophenol in Pulver [DH]: $N(CH_3)_2$, N=, =O.

Der 1881 von Köchlin und Witt[1]) erfundene Farbstoff wird durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilin und α-Naphtol mit Natriumbichromat und Essigsäure, besser in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder Kupferoxyd und Luft ausgeführt.

[1]) Horace Köchlin, Bull. de Mulh. (1882) 52, 532; Wagner's Jahresb. 1882, S. 984; Otto N. Witt, J. of chem. Ind. (1882) 1, 255; Ber. (1884) 17, 76; R. Möhlau, Ber. (1883) 16, 2851; (1885) 18, 2913. R. Nietzki, Ber. (1884) 17, 223.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 15915.

Das zur Operation nöthige Amidodimethylanilin wird durch Reduction von Nitrosodimethylanilin dargestellt. Zu diesem Zwecke werden 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin in 1000 Liter Wasser gelöst und durch 10 kg besten Zinkstaub unter Umrühren und Erwärmen auf 45 bis 50° C. zu p-Amidodimethylanilin reducirt.

Die vom überschüssigen Zink und gebildeten Zinkoxyd getrennte klare Flüssigkeit wird mit einer Lösung gemischt, welche, wie folgt, zusammengesetzt ist: 12 kg α-Naphtol (oder eine entsprechende Menge Phenol), 12 kg Natronlauge, specif. Gew. 1.29, 10 kg Kaliumbichromat, 200 Liter Wasser. Wenn durch Umrühren vollständige Mischung erzielt ist, so fügt man langsam gewöhnliche Essigsäure hinzu. Der Farbstoff entsteht sofort und ist vollständig gefällt, sobald die vorher alkalische Flüssigkeit schwach sauer geworden ist. Man filtrirt und wäscht bis zum Verschwinden aller Salze aus den Waschwässern. Der Farbstoff wird als Paste oder trockenes Pulver in den Handel gebracht. Das mit α-Naphtol erhaltene Product ist rein blau, während das aus Phenol entstehende etwas grünstichiger ist. Resorcin und β-Naphtol erzeugen violette und graublaue Nüancen.

Das Indophenol wird als Paste oder trockenes Pulver (Indophenol N) in den Handel gebracht. Die eingetrocknete kupferglänzende Paste sieht dem Guatemalaindigo sehr ähnlich. Das im Handel vorkommende Indophenol ist gewöhnlich mit einer geringen Menge Violett verunreinigt, wovon es durch Auswaschen mit einprocentiger Schwefelsäure, bis letztere klar abläuft, befreit wird. Das getrocknete Indophenol sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln.

Das Indophenol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit schön blauer Farbe. Die Säuren färben es gelb und zersetzen es in p-Amidodimethylanilin und α-Naphtochinon. Alkalien verändern es nicht.

Beim Erhitzen mit Traubenzucker und Natronlauge oder Reduction mit Zinnchlorür oder Zinnacetat geht es in Leukoindophenol über, welches als gelblichweisse Paste unter dem Namen Indophenolweiss in den Handel kommt. Das Indophenolweiss geht leicht durch Oxydationsmittel wieder in Indophenol über. Man verfährt daher, um einen Stoff mit Indophenol zu färben, in der Weise, dass man denselben mit Indophenolweiss imprägnirt und sodann durch Oxydation auf der Faser selbst die Farbe hervorruft. (Vergl. Indophenolweiss.) Letztere ist licht- und seifenecht, jedoch sehr empfindlich gegen Säuren, was eine ausgedehnte Anwendung des Farbstoffs verhindert.

Zur Erkennung des Indophenols auf der Faser wendet man verdünnte Salzsäure (1 : 10) an, wodurch Indophenol graubraun oder dunkelgrau gefärbt wird, während alle anderen blauen Farben kaum Veränderung erleiden.

Indophenolweiss in Teig [DH]: $C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NH-C_{10}H_6-OH. \end{cases}$

Das Reductionsproduct des Indophenols, das Indophenolweiss, weisses Indophenol, auch Leukoindophenol genannt, ist Dimethylparaamidophenyl-α-oxy-α-naphtylamin und wird erhalten durch Behandeln von Indophenol mit Natronlauge und Traubenzucker oder häufiger durch Reduction von Indophenol mit Zinnchlorür oder Zinnacetat.

Darstellung. 3 kg Indophenol werden mit 12 kg Wasser angerührt und sodann mit 5 kg Zinndepot unter Erwärmen gemischt. Man setzt hierauf 900 g Essigsäure hinzu und erwärmt so lange auf 60 bis 70°, bis Reduction eingetreten ist. Zinndepot ist Zinnsalz mit Soda ausgefällt, ausgewaschen und auf das Gewicht des angewandten Zinnsalzes gebracht.

Das Indophenolweiss bildet eine gelblichweisse, in viel kochendem Wasser lösliche, zinnhaltige Paste. Salzsäure verändert dasselbe nicht. Bei Zusatz von verdünnter Natronlauge oder Ammoniak zu der Paste und Schütteln mit Luft bilden sich blaue Flocken von Indophenol. Hierauf beruht die Anwendung des Indophenolweiss in der Färberei und Druckerei.

Anwendung von Indophenol und Indophenolweiss. Die Färbemethode gleicht der des Indigos. Man geht mit der Baumwolle in die Lösung des Indophenolweiss so lange ein, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist, was durch zeitweiliges Abmustern festgestellt wird, nimmt dann den Stoff heraus und setzt denselben behufs Entwickelung der Farbe entweder der Luft aus oder bringt ihn in ein Oxydationsbad von Chlorkalk oder Kaliumdichromat. Durand, Huguenin und Co.[1]) haben die Anwendung des Indophenols im Gemisch mit Indigo empfohlen (Hydrosulfitküpe), wodurch eine Ersparniss an dem letzteren eintreten und das Indophenol an Echtheit gewinnen soll (Details siehe bei Indigo).

Für Druck wird Indophenolweiss mit Traganthverdickung aufgedruckt und durch Dämpfen auf der Faser befestigt. Man verfährt z. B. nach H. Köchlin[2]) in der Weise, dass man ein Gemenge von

---

[1]) Vergl. E. Nölting, Chemikerztg. (1889) **13**, 191. — [2]) Bull. de Mulhouse (1882) **52**, 532, vergl. auch A. Pabst, Ber. (1882) **15**, 2910; Bull. **38**, 160; Wagner's Jahresb. 1882, S. 984.

2000 g Indophenol,
10 Liter Essigsäure von 6° B. und
10 „ Zinnacetat von 20° B. gelinde (bei 70°) bis zu völliger Reduction (Gelbfärbung) erwärmt und die erkaltete Lösung mit
8000 g Gummi (gepulvert) verdickt.

Die hiermit bedruckten Stücke werden 24 Stunden in einem 40° warmen Raume zum Oxydiren verhängt, dann zwei Minuten gedämpft (im englischen Anilinschwarzfixirungsapparat), zwei Minuten mit einer einprocentigen Lösung von Kaliumdichromat bei 50° chromirt, hierauf gewaschen und geseift. Lässt man das Dämpfen und Chromiren bei diesem Verfahren fort, so erhält man ein weniger intensives Blau.

11. Oxazine und Thiazine.

Diese Farbstoffe enthalten zwei Benzolkerne, welche sowohl durch ein Stickstoffatom als auch durch ein dazu in Orthostellung befindliches Sauerstoff- resp. Schwefelatom verkettet sind:

O N S N

a) Oxazine.

Capriblau GN [L], [By]:

$Cl(CH_3)_2N$ O $N(CH_3)_2$
N CH_3

wird nach D. R.-P. Nr. 62367 durch Condensation von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit Dimethyl-m-amidokresol dargestellt.

Es bildet grünglänzende, in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe lösliche Krystalle und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grünlichblau.

Delphinblau [S]:

OH

$(CH_3)_2N$ O OH

OH

N

$NH . C_6H_4 . SO_3 . NH_4$

Dieser von Hagenbuch erfundene, im D. R.-P. Nr. 55942 beschriebene Farbstoff wird erhalten, wenn man salzsaures Gallocyanin (s. u.) mit überschüssigem Anilin behandelt (bei ca. 20°), wobei nach circa eintägiger Einwirkung ein dicker Brei des ausgeschiedenen Anilids entsteht. Aus demselben wird mit Salzsäure das überschüssige Anilin entfernt und das so gereinigte Anilid nach dem Trocknen sulfurirt. Die ausgeschiedene Sulfosäure wird in das Ammoniaksalz verwandelt.

Der Farbstoff kommt als olivenbraunes Pulver in den Handel, welches sich in Wasser leicht mit blauvioletter Farbe löst. Er färbt gechromte Wolle walk- und lichtecht indigoblau.

Gallocyanin: $(CH_3)_2N$ O OH OH N O—CO ,

wurde von H. Köchlin[1]) erfunden. Der Farbstoff entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure und Umwandlung des anfänglich gebildeten Chlorhydrats in die Base.

Diese bildet eine grüne Paste, welche in Wasser unlöslich ist. Gallocyanin färbt chromgebeizte Wolle blauviolett.

Prune pure [S]: Cl $(CH_3)_2N$ O OH OH N CO . OCH .

[1]) D. R.-P. Nr. 19580.

wurde von Kern erfunden. Der nach D. R.-P. Nr. 45786 erhaltene Farbstoff entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Gallussäuremethyläther.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 45786.

1. Gallussäuremethyläther.

40 kg . . . . . . krystallisirte Gallussäure und
80 „ . . . . . . Methylalkohol werden mit
4 „ . . . . . . concentrirter Schwefelsäure

langsam vermischt und diese Mischung während acht bis zehn Stunden am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten. Man lässt dann über Nacht stehen, destillirt den Methylalkohol beinahe vollständig ab und vermischt den Rückstand mit 50 Liter kaltem Wasser, filtrirt und wäscht den schön krystallisirten Aether mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 60 bis 80°.

Der Gallussäuremethyläther krystallisirt aus Methylalkohol in wasserfreien, rhombischen, bei 202° schmelzenden Krystallen. Er ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 100 bis 110° das Krystallwasser verlieren.

2. Darstellung des Farbstoffs.

10 kg . . . . . . Gallussäuremethyläther,
12 „ . . . . . . salzsaures Nitrosodimethylanilin,
80 „ . . . . . . Methylalkohol

werden in einem Apparat mit Rückflusskühler unter gutem Rühren vier Stunden zum Sieden erhitzt. Der sich bildende Farbstoff scheidet sich schon in der Wärme zum grössten Theil als salzsaures Salz in kleinen, braunen Nadeln krystallisirt aus. Die Schmelze lässt man erkalten, filtrirt den Alkohol ab, wäscht mit solchem etwas nach und trocknet.

Man kann den Farbstoff in Wasser lösen, filtriren und aus dem Filtrat aussalzen.

Gallaminsäure liefert mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin nach D. R.-P. Nr. 48996 das Gallaminblau, welches sich ähnlich wie Gallocyanin verhält.

Irisblau [B]: (Strukturformel mit O, Br, O, Br, $O.NH_4$, Br, N, Br)

Dieser auch als fluorescirendes Blau (Bleu fluorescent) in den Handel kommende Farbstoff wird durch Behandeln des aus Nitrosoresorcin und Resorcin erhaltenen Resorufins mit Brom dargestellt.

Das Handelsproduct ist eine braunrothe, mit grünen Kryställchen durchsetzte Paste. Es dient zum Färben von Seide.

Resorcinblau: [Strukturformel: O, O, $N(CH_3)_2$, N]

Der von Ullrich erfundene Farbstoff wird als Tanninlack auf der Faser erhalten, wenn man ein Gemenge von Nitrosodimethylanilin, Resorcin, Tannin und einem Verdickungsmittel auf der Faser aufdruckt und sodann dämpft. Der erhaltene Farbstoff ist licht- und seifenecht. Seiner Constitution nach ist er als Dimethylresorufamin zu bezeichnen.

Das Resorufamin wird durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf Resorcin in heisser alkoholischer Lösung erhalten.

Neublau R: [Strukturformel: O, $N(CH_3)_2Cl$, N]

Dieser gleichzeitig von Meldola (1879) und Witt erfundene und nach dem Ersteren auch als Meldola's Blau bezeichnete Farbstoff wird durch Behandeln von β-Naphtol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink dargestellt.

Er führt auch die Namen Echtblau, Baumwollblau etc.

Der Farbstoff (Chlorhydrat oder Chlorzinkdoppelsalz) bildet bronzeglänzende Krystalle oder ein dunkelviolettes, bronzeglänzendes Pulver, dessen Staub die Schleimhäute heftig reizt. In Wasser ist er leicht mit blauvioletter Farbe, in Alkohol mit blauer Farbe löslich. Salzsäure färbt die wässerige Lösung blau. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung scheidet sich die Base des Farbstoffs als brauner Niederschlag ab. Sie ist in Benzol mit rother Farbe löslich. Reductionsmittel führen die Base in eine Leukoverbindung über, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolirt werden konnte. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit schwärzlichgrüner Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser färbt sich diese Lösung blau.

Anwendung. Der Farbstoff wird benutzt, um auf mit Tannin und Brechweinstein gebeizter Baumwolle indigoblaue Töne hervorzurufen. Er eignet sich auch gut zu Mischfarben im Verein mit anderen Farbstoffen, welche zum Färben derartig gebeizter Baumwolle verwendet werden.

Durch Einwirkung von Amidodimethylanilin auf Neublau R wird ein blauer als letzteres färbender Farbstoff (Neublau B) erhalten, Dimethylamin liefert das grünlichblau färbende Neumethylenblau GG [C] (D. R.-P. Nr. 54658).

Nilblau A [B]: $(C_2H_5)_2(SO_4)_{\frac{1}{2}}$ — N — O — NH_2 — N .

Der von Reissig (1888) erfundene Farbstoff wird nach D. R.-P. Nr. 45268 durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-amidophenol auf α-Naphtylamin dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 45268.

I. Darstellung der Nitrosoverbindungen des Diäthyl- beziehungsweise Dimethylmetaamidophenols.

10 kg . . . . . Diäthylmetaamidophenol werden in
30 „ . . . . . Salzsäure (enthaltend 32 Proc. HCl) gelöst.

In die durch Eintragen von Eisstücken auf 0° abgekühlte Lösung lässt man dann eine gleichfalls abgekühlte Lösung von

4,4 kg . . . . . Natriumnitrit (von 96 Proc. NO_2Na) in
9,0 Liter . . . . Wasser langsam einfliessen

und erhält die Temperatur der Mischung auf 0°. Das sich in gelben Kryställchen abscheidende salzsaure Nitrosodiäthylmetaamidophenol wird abfiltrirt, gepresst und bei Lufttemperatur getrocknet.

Die Nitrosirung des Dimethylmetaamidophenols erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von

5,3 kg . . . . . Natriumnitrit (96 Proc. NO_2Na) auf je
10,0 „ . . . . . Dimethylmetaamidophenol.

Das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich bei der Darstellung ebenfalls in gelben bis orangegelben Kryställchen aus.

In Wasser lösen sich die salzsauren Salze beider Nitrosoverbindungen leicht mit gelbrother Farbe.

II. Darstellung der Farbstoffe.

Zur Darstellung eines blauen Condensationsproductes aus Nitrosodiäthylmetaamidophenol und α-Naphtylamin erhitzt man eine Mischung von

10 kg . . . . . salzsaurem α-Naphtylamin,
40 „ . . . . . Eisessig und
20 Liter . . . . Wasser

in einem emaillirten Kessel auf 60° C., setzt dann unter beständigem Rühren

10 kg . . . . . salzsaures Nitrosodiäthylmetaamidophenol

hinzu und steigert die Temperatur auf 100° C.

Nachdem ein Farbenumschlag nach Blau sich vollzogen hat, erwärmt man die Mischung noch weitere drei Stunden auf 100° C., lässt dann die Schmelze auf 30° C. abkühlen und mischt sie mit 25 Liter Wasser. Der ausgeschiedene blaue Farbstoff wird dann filtrirt, mit 100 Liter Wasser ausgekocht, und nach dem Abkühlen der Mischung bis auf 60° C. von Neuem filtrirt, gepresst und bei 50 bis 60° C. getrocknet.

Das so in Form eines grünen, lebhaft bronzeglänzenden Krystallpulvers erhaltene salzsaure Salz des Farbstoffs wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zweckmässig in das leichter lösliche und deshalb besser verwendbare Sulfat übergeführt, indem man dasselbe in der achtfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° B. unter beständigem Umrühren und Erwärmen auf 60° C. auflöst und die erkaltete Lösung in ihre sieben- bis achtfache Gewichtsmenge Wasser einträgt. Das Sulfat scheidet sich anfangs harzig aus, wandelt sich aber nach einigen Stunden bei zeitweisem Umrühren in ein krystallinisches Pulver um, das man dann filtrirt, mit Glaubersalzlösung von 10° B. bis zur Entfernung der freien Säure wäscht, presst und trocknet.

Bei Anwendung von freiem Naphtylamin an Stelle seines salzsauren Salzes ist die Farbstoffbildung weniger glatt und reichlich. Statt des Eisessigs lassen sich auch andere Verdünnungsmittel, z. B. mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser, verwenden.

Muscarin: O $N(CH_3)_2Cl$ N OH ,

wird durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 2, 7-Dioxynaphtalin dargestellt.

Der Farbstoff bildet ein braunviolettes, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser mit blauvioletter Farbe lösliches Pulver. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub tritt Entfärbung ein; die entfärbte Lösung wird an der Luft wieder blauviolett. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen blauvioletten Niederschlag ab. Natronlauge färbt die wässerige Lösung gelbbraun. In concentrirter Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit blaugrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst blau, dann violett, schliesslich scheidet sich ein violetter Niederschlag ab.

Der Farbstoff färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blau.

Durch Einwirkung von Anilin entsteht der unter dem Namen **Echtgrün M** in den Handel gebrachte Farbstoff.

b) Thiazine.

Geschichte. Ch. Lauth[1]) entdeckte im Jahre 1876, dass das aus Acetanilid darstellbare p-Phenylendiamin: $C_6H_4 \begin{cases} [1] NH_2, \\ [4] NH_2, \end{cases}$ in einen blauvioletten schwefelhaltigen Farbstoff verwandelt werden kann, wenn man dasselbe entweder mit der gleichen Menge Schwefel auf 150 bis 180° erhitzt und die dabei entstehende schwefelhaltige Base (Thiophenylendiamin) oxydirt, oder wenn man das salzsaure Salz des p-Phenylendiamins in Gegenwart von Schwefelwasserstoff der Oxydation unterwirft (Lauth'sche Reaction). Unter den Angaben, welche Lauth machte, ist besonders hervorzuheben, dass man aus den violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Jodmethyl neue blaue Farbstoffe erhält, die sich durch eine bedeutend grünere Nüance, als sie das urspüngliche Product hat, auszeichnen.

Aus o-Toluidin und p-Toluidin durch Verwandlung derselben in Diamine und Oxydation der letzteren bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff konnten Farbstoffe erhalten werden, welche ebenfalls eine violette Nüance zeigten.

Das von Lauth entdeckte Violett wurde trotz seiner Schönheit im Grossen nicht dargestellt, weil die Ausbeute an Farbstoff aus dem p-Phenylendiamin zu klein (kaum 20 Proc.) war und es mit dem Methylviolett nicht concurriren konnte. Aber die von jenem Chemiker entdeckte Reaction führte in ihrer Anwendung auf ein Derivat des p-Phenylendiamins, nämlich auf das unsymmetrische Dimethyl-p-phenylendiamin oder p-Amidodimethylanilin: $C_6H_4 \begin{cases} [1] NH_2 \\ [4] N(CH_3)_2 \end{cases}$, zu einem blauen schwefelhaltigen Farbstoff von grosser Schönheit und technischer Anwendbarkeit, dem sogenannten Methylenblau. Dieser Farbstoff wurde 1876 von Caro entdeckt. Das Verfahren zu seiner Darstellung wurde der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) patentirt und besteht im Wesentlichen darin, dass aus Nitrosodimethylanilin dargestelltes Amidodimethylanilin gemäss der von Lauth entdeckten Reaction in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oxydirt wird. Er-

---

[1]) Compt. rend. (1876) **82**, 1441. Im Auszuge Jahresb. für 1876, S. 1185; Monit. scient. (1876) [3] **6**, 833; Bull. soc. chim. 1876, p. 422; Ber. (1876) **9**, 1035; Dingl. pol. J. (1878) **230**, 436; Wagner's Jahresb. f. 1878, S. 1055. — [2]) D. R.-P. Nr. 1886 vom 15. December 1877; Ber. (1878) **11**, 1705; Engl. Pat. Nr. 3751 vom 9. October 1877.

setzt man das Dimethylanilin durch analoge tertiäre Basen, so entstehen ähnliche Farbstoffe. Es verdient hierbei beiläufig bemerkt zu werden, dass dieses Patent das erste vom deutschen Patentamte ertheilte Farbenpatent war.

Späterhin wurde bei dem deutschen Patentamte eine sehr grosse Anzahl Verfahren angemeldet und patentirt, welche die Darstellung des Methylenblaus und ihm nahe verwandter Farbstoffe, auch des Lauth'schen Violetts, bezwecken. Die meisten dieser Patente beruhten aber auf dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik geschützten Verfahren, nämlich auf der Oxydation eines Gemenges von Amidodimethylanilin und Schwefelwasserstoff. Es ist daher nicht wunderbar, dass derartige Patente nur von sehr ephemerer Natur waren und viele derselben bereits wieder erloschen sind. Erst später sind einige neue Verfahren bekannt geworden, welche sich insofern von der Methode des Patentes Nr. 1886 unterscheiden, als man zur Darstellung des Blaus nicht 2 Mol. Amidodimethylanilin, sondern nur 1 Mol. dieser Base und 1 Mol. Dimethylanilin nöthig hat. (Vergl. D. R.-P. Nr. 38573, 39757, 45839.)

Die erste eingehende wissenschaftliche Untersuchung von Lauth's Violett und Caro's Methylenblau wurde im Jahre 1879 von A. Koch[1]) ausgeführt. Dieser Chemiker beobachtete, dass von den drei isomeren Phenylendiaminen nur die p-Verbindung einen Farbstoff liefert; er analysirte die Base und eine Reihe von Salzen des Violetts und fand, dass der ersteren die Formel $C_{12}H_{10}N_3S$ (oder nach Koch wahrscheinlicher $C_{24}H_{20}N_6S_2$) zukommt und nahm an, dass der Körper sich nach folgender Gleichung bildet:

$$4\,C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,SH_2 + 5\,O = C_{24}H_{20}N_6S_2 + 2\,NH_3 + 5\,H_2O.$$

Koch machte also bereits darauf aufmerksam, dass die Bildung des Farbstoffs unter Abspaltung von Ammoniak erfolgt.

Das Methylenblau besitzt nach den Analysen von Koch die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4S$ und wurde seine Constitution durch die

$$\text{Formel}\quad \begin{array}{l} C_6H_3\left|\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\N\end{array}\right.\\ \;\;| \qquad\qquad \| \\ \;\;S \qquad\qquad \| \\ \;\;| \qquad\qquad \| \\ C_6H_3\left|\begin{array}{l}N\\N(CH_3)_2\end{array}\right.\end{array}\quad \text{ausgedrückt.}$$

Diese Auffassung wurde auch in der ersten Auflage dieses Werkes[2]) acceptirt, jedoch dabei gleichzeitig darauf aufmerksam

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 592 (Methylenblau), (1879) **12**, 2069 (Lauth's Violett); vergl. auch die Dissertation von Koch. — [2]) 1. Aufl., S. 1046.

gemacht, dass — nach einer Privatmittheilung von Herrn Dr. J. Ziegler — der Farbstoff nur drei Atome Stickstoff enthalten soll.

Letzteres konnte, die Richtigkeit der Analysen des Lauth'schen Violetts vorausgesetzt, auch darum vermuthet werden, weil die Bildung und das Verhalten des Methylenblaus dem des Lauth'schen Violetts ganz analog ist und ausserdem bekannt war, dass das Violett durch Behandeln mit Jodmethyl in blaue Farbstoffe übergeht.

Mit Sicherheit wurde die Frage nach der Zusammensetzung der beiden Farbstoffe von A. Bernthsen[1]) in einer Reihe von Abhandlungen beantwortet. Dieser Chemiker lieferte gleichzeitig sehr beachtenswerthe Untersuchungen über die Constitution der Farbstoffe und lehrte überdies eine neue Methode zur Darstellung des Lauth'schen Violetts kennen, deren Anwendung er sich durch ein Patent[2]) schützte.

Das Resultat der Beobachtungen von Bernthsen ist kurz folgendes. Die Muttersubstanz des Violetts und Methylenblaus ist das Thiodiphenylamin: $C_{12}H_9NS = S \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} NH$, welches durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel erhalten wird. Wird dasselbe mit starker Salpetersäure behandelt, so wird dasselbe nitrirt und gleichzeitig oxydirt, und es entstehen dabei zwei isomere Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyde: $C_{12}H_7N_3SO_5$, von denen das eine (α-) sich aus der Salpetersäure ausscheidet, während das andere (β-) in der Mutterlauge bleibt und erst auf Zusatz von Wasser ausfällt. Wird die α-Verbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht ein Diamidothiodiphenylamin, welches mit dem Reductionsproduct des Lauth'schen Violetts identisch ist und welches durch Oxydation in dieses Violett übergeht. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass dem α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, dem daraus erhaltenen Reductionsproduct und dem Violett folgende Formeln zukommen:

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 1025, 2896; (1884) **17**, 611, 2854, 2857, 2860; Ann. (1885) **230**, 73. — [2]) D. R.-P. Nr. 25150.

```
C6H3 |[4] NO2          C6H3 |[4] NH2          C6H3 |[4] NH2
     |[1] |                 |[1] |                 |[1] |
[2]       |            [2]       |            [2]       |
SO        NH           S         NH           S         N
[2]       |            [2]       |            [2]       |
C6H3 |[1] |            C6H3 |[1] |            C6H3 |[1] |
     |[4] NO2               |[4] NH2               |[4] NH2Cl
```

(α-Dinitrothiodiphenyl-aminsulfoxyd) (Leukoviolett) (Lauth's Violett)

Da nun das Leukoviolett und das Reductionsproduct des Methylenblaus (Methylenweiss) durch Behandeln mit Jodmethyl in dasselbe Jodmethylat von der Formel $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$ verwandelt werden, so ergeben sich mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Methylenweiss und das Methylenblau folgende Constitutionsformeln [1]):

```
C6H3 |[4] N(CH3)2          C6H3 |[4] N(CH3)2
     |[1] |                     |[1] |
[2]       |                [2]       |
S         NH               S         N
[2]       |                [2]       | |
C6H3 |[1] |                C6H3 |[1] | |
     |[4] N(CH3)2               |[4]   N(CH3)2.Cl
```

(Leukomethylenblau) (Methylenblau)

Hiermit steht im Einklange, dass nach den Analysen von Bernthsen sowohl das Leukomethylenblau als auch das Methylenblau nur drei Atome Stickstoff enthalten.

Die Formeln, welche Nietzki für das Lauth'sche Violett und das Methylenblau aufgestellt hat, entsprechen den von ihm gegebenen Indaminformeln:

```
   C6H4—NH2                 C6H4—N=(CH3)2
N<        >S             N<            >S        .
   C6H3   NH2Cl             C6H3—N=(CH3)2Cl
```

(Lauth'sches Violett) (Methylenblau)

```
                 Cl
                 |
        (CH3)2N                S
                   /\  /\  /     \    \
                                       N(CH3)2
Methylenblau B:   |  |     |    |            .
                  |  |     |    |
                   \/   \ N /    /
```

Der Farbstoff kommt auch unter den Bezeichnungen Aethylenblau [O], Methylenblau DBB [M] in den Handel und bildet das Chlorhydrat oder Zinkchloriddoppelsalz des Tetramethylthionins. Als letzteres hat er die Zusammensetzung: $2(C_{16}H_{18}N_3SCl).ZnCl_2 + H_2O$.

---

[1]) Vergl. Möhlau, Ber. 16, 2728; 17, 102. Erlenmeyer, Ber. 16, 2857.

Bildung. Nach dem Patent Nr. 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1] bildet sich das Methylenblau sowohl durch Oxydation eines Gemenges von salzsaurem Amidodimethylanilin und Schwefelwasserstoff, als auch durch Behandlung des aus Amidodimethylanilin erhaltenen Oxydationsproductes[2] mit Schwefelwasserstoff. Es verdient darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass zum Theil bereits bei der Reduction des Nitrosodimethylanilins mit Schwefelwasserstoff Schwefel eintritt und Leukomethylenblau entsteht.

Das von Oehler nach dem Patent Nr. 24125 ausgeübte Verfahren[3] beruht auf der Ueberführung von Nitrosodimethylanilin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure (von 1,4 specif. Gew.) mit Schwefelzink in die Leukobase des Methylenblaus und Oxydation der letzteren zu Methylenblau.

Von diesen beiden technisch ausgeführten Verfahren ist das der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, welche nach dem Patent Nr. 38573 und dessen Zusätzen arbeiten, verschieden. Nach demselben wird der Farbstoff nicht aus 2 Mol. Nitrosodimethylanilin, resp. Amidodimethylanilin, sondern nur aus 1 Mol. dieses Körpers, resp. einem daraus hergestellten schwefelhaltigen Körper und 1 Mol. Dimethylanilin hergestellt. Dieses von Ullrich erfundene, ursprünglich von C. Roth als Patent angemeldete Verfahren hat in theoretischer Beziehung durch A. Bernthsen[4]) sehr interessante Aufklärungen erfahren und zu einem weiteren Verfahren geführt. Das Wesentliche dieser Verfahren beruht auf folgenden Thatsachen. Durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron oder durch Einwirkung von unterschwefliger Säure auf das rothe Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\ \vdots \\ NH\end{array}\right.$, entsteht die p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure:

$$C_8H_{12}N_2S_2O_3 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\,N(CH_3)_2\\ [3]\,S.SO_3H,\\ [4]\,NH_2\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\ NH_2\end{array}\right. + HS.SO_3H + O = H_2O + C_6H_3\left\{\begin{array}{l}N(CH_3)_2\\ NH_2\\ S.SO_3H\end{array}\right. .$$

---

[1]) Ueber die technische Darstellung vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1886) 262. 371 ff. — [2]) Ber. (1879) 12. 2071. — [3]) Ueber die Fabrikation von Methylenblau nach diesem Verfahren vergl. O. Mühlhäuser, Dingl. (1886) 262. 371. — [4]) Vergl. Patente Nr. 45839 und 46805; ferner Ann. (1889) 251, 1 ff.

Dieselbe dient zur Herstellung von Methylenblau nach zwei Methoden. 1. Die Thiosulfosäure wird mit Dimethylanilin und Chromat zunächst zu der unlöslichen Verbindung: $N \begin{cases} C_6H_3 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ S-SO_3 \end{matrix} \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$ (Tetramethylindaminthiosulfonat) oxydirt. Beim Kochen der letzteren mit Chlorzinklösung entsteht Schwefelsäure und Leukomethylenblau, welches zu Methylenblau oxydirt wird. 2. Die Thiosulfosäure wird durch Reduction in das p-Amidodimethylanilinmercaptan[1]): $C_8H_{12}N_2S = C_6H_3 \begin{cases} [1] N(CH_3)_2 \\ [3] SH \\ [4] NH_2 \end{cases}$, beziehungsweise durch Säuren etc. in das entsprechende Bisulfid: $(C_8H_{11}N_2S)_2$, verwandelt. Durch Oxydation des Gemisches einer dieser Verbindungen mit Dimethylanilin durch Chromat entsteht ein wasserlösliches grünes Indamin: $2\,C_{16}H_{19}N_3S \cdot HCl + ZnCl_2$, das Tetramethylindaminsulfid: $N \begin{cases} C_6H_3 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ S \end{matrix} \\ C_6H_4 - N(CH_3)_2 \end{cases}$, welches sich durch Stehen oder Erwärmen der Lösung in Leukomethylenblau, resp. Methylenblau umwandelt.

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 1886 (Verfahren veraltet).

Man lässt unter fortwährendem Rühren während vier bis fünf Stunden eine Auflösung von

5,7 kg	. . . . .	Nitriumnitrit in
200 Liter	. . . . .	Wasser in eine kalte Auflösung von
10 kg	. . . . .	Dimethylanilin.
30 „	. . . . .	concentrirter Salzsäure und
200 Liter	. . . . .	Wasser einlaufen.

Die Mischung färbt sich gelb und enthält Krystalle und Lösung des salzsauren Nitrosodimethylanilins. Statt des reinen Natriumnitrits ist selbstverständlich die äquivalente Menge von freier salpetriger Säure oder anderer Verbindungen derselben anwendbar. Zur Reduction des Nitrosodimethylanilins zu Amidodimethylanilin kann man sich der üblichen Reductionsmethoden durch fein vertheilte Metalle, wie z. B. Eisen, Zinn oder Zink, bedienen.

In der Patentschrift wird die Anwendung von Schwefelwasserstoff vorgeschlagen. Zu diesem Zweck wird die, wie vorstehend beschrieben, erhal-

---

[1]) Derselbe Körper entsteht durch Reduction des Methylenroths: $C_8H_9N_2S_2Cl = C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2Cl \\ N \\ S \end{cases} > S$, welches bei der Darstellung des Methylenblaus aus Amidodimethylanilin, Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff als Nebenproduct gebildet wird, vergl. Ann. (1889) 251, 1.

tene Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in einem geschlossenen, mit mechanischem Rührwerk und Abzugsvorrichtung für den überschüssigen Schwefelwasserstoff versehenen Holzfass mit

500 Liter . . . . Wasser
60 kg . . . . concentrirter Salzsäure

verdünnt und darauf in dieselbe ein Strom Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die gelbe Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist.

Während der Reduction, wird die Flüssigkeit vorübergehend roth, zuletzt farblos und bedeckt sich beim Zutritt von Luft mit einem blauen Schaum. Die Lösung enthält in diesem Stadium salzsaures Amidodimethylanilin und bereits einen Theil des neuen schwefelhaltigen Farbstoffes in Form einer farblosen Verbindung.

Statt des gasförmigen Schwefelwasserstoffs kann man sich selbstverständlich in derselben Weise des Schwefelnatriums, des Schwefelammoniums oder anderer durch Salzsäure zersetzbarer Schwefelmetalle bedienen, welche man nach und nach der sauren Flüssigkeit zufügt.

Die Bildung des blauen Farbstoffs erfordert den Zusatz eines Oxydationsmittels zu der aus der zweiten Operation erhaltenen und mit Schwefelwasserstoff gesättigten farblosen Reductionsflüssigkeit. Zu diesem Zweck werden 200 Liter einer Eisenchloridlösung vom specif. Gew. 1,07 oder so viel derselben langsam hinzugesetzt, bis der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwunden und das Oxydationsmittel in schwachem Ueberschuss vorhanden ist. An Stelle des Eisenchlorids kann man sich einer äquivalenten Menge von Kaliumbichromat oder ähnlicher Oxydationsmittel bedienen.

Statt, wie vorstehend angegeben, das Oxydationsmittel auf die schwefelwasserstoffhaltige Lösung des Amidodimethylanilins einwirken zu lassen, kann man auch die Reihe der Operationen umkehren. Man behandelt das Amidodimethylanilin zuerst mit dem Oxydationsmittel und führt dann das entstandene, in stark saurer Lösung farblose und unbeständige Oxydationsproduct durch den Zusatz von Schwefelwasserstoff in den blauen Farbstoff über. In diesem Falle ist es erforderlich, Oxydation und Schwefelwasserstoffeintritt sehr schnell auf einander folgen zu lassen und den Schwefelwasserstoff nur bis zum leichten Vorwalten desselben zuzuführen. Diese Methode ist deshalb schwieriger ausführbar, als die erstere.

Die Abscheidung des Farbstoffes geschieht in nachstehender Weise. Die Mischung wird mit Kochsalz gesättigt und mit so viel einer wässerigen Chlorzinklösung versetzt, bis der Farbstoff vollständig gefällt erscheint. Dann wird filtrirt und dem auf dem Filter verbleibenden Niederschlage durch successives Behandeln mit Wasser der blaue, leicht lösliche Farbstoff entzogen.

Die filtrirten Lösungen desselben werden von Neuem mit Kochsalz gesättigt und aus denselben durch Zusatz von Chlorzink, Filtriren, Pressen und Trocknen der Farbstoff in Form seiner Chlorzinkverbindung gewonnen. In dieser Form ist der Farbstoff leicht in Wasser löslich und zur technischen Verwendung geeignet.

2. Nach D. R.-P. Nr. 38573.

Durch gemeinschaftliche Oxydation von aromatischen Diaminen und aromatischen Monaminen werden bekanntlich (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 207; 1883, S. 464 und 864) Farbstoffe erhalten, welche gegen Einwirkung von Licht und Luft wenig beständig sind und deswegen keine ausgedehnte praktische Verwendung gefunden haben. Lässt man dagegen die

gemeinschaftliche Oxydation von Monaminen und unsymmetrisch dialkylirten Paradiaminen (wie z. B. $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$) sich vollziehen in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron, bezw. unterschwefliger Säure, so werden blaue schwefelhaltige Farbstoffe gebildet, welche sich durch Lichtechtheit auszeichnen. Dieselben Farbstoffe entstehen auch, wenn man die durch gemeinschaftliche Oxydation unsymmetrisch dialkylirter Paradiamine und Monamine entstehenden Farbstoffe oder deren Leukoverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron, bezw. unterschwefliger Säure und einem Oxydationsmittel behandelt.

An Stelle von unterschwefligsauren Salzen können auch Salze der anderen Polythionsäuren benutzt werden.

Beispiel 1. 12 kg Dimethylanilin werden in 40 Liter Wasser und 65 kg Salzsäure (concentrirte) gelöst, und es wird diese Lösung dann zunächst versetzt mit 7,1 kg Natriumnitrit, darauf mit ca. 20 kg Zink. Es empfiehlt sich, von dem Zink so viel anzuwenden, dass alle freie Salzsäure verbraucht wird; man erkennt dies daran, dass eine Probe auf weiteren Zusatz von Zink nicht mehr Wasserstoff entwickelt. Die so erhaltene Lösung, welche neben Chlorzink das salzsaure Salz des Dimethylparaphenylendiamins $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NH_2\end{cases}$ enthält, wird mit Wasser auf etwa 500 Liter verdünnt und darauf mit 13 kg salzsaurem Anilin und 25 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Dann lässt man eine gesättigte Lösung von 12,5 kg Kaliumdichromat (oder die entsprechende Menge eines anderen Oxydationsmittels) zufliessen. Nachdem man etwa zwei Stunden lang gekocht hat, setzt man so viel Schwefelsäure (ca. 50 kg) zu, dass das Chromoxyd und die Alkalien dadurch gebunden werden, und erhitzt noch so lange, bis die entstehende schweflige Säure verjagt ist. Hierbei wird der gebildete Chromlack zersetzt, und die Lösung enthält jetzt reichliche Mengen der Leukoverbindung des Farbstoffs. Um diese Leukoverbindung zu oxydiren, fügt man so viel eines geeigneten Oxydationsmittels, am besten ca. 7,5 kg, neutrales chromsaures Natron zu, bis eine mit Kochsalz versetzte und filtrirte Probe auf weiteren Zusatz des Oxydationsmittels keine blaue Färbung, bezw. Fällung mehr erzeugt. Der entstandene Farbstoff wird als Chlorzinkdoppelverbindung aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Er bildet ein in Wasser lösliches blaues Pulver und erzeugt auf der Textilfaser eine röthlichblaue Nüance.

Beispiel 2. 12 kg Dimethylanilin werden in verdünnter Salzsäure (40 Liter Wasser und 65 kg concentrirter Salzsäure) gelöst, durch Zusatz von Natriumnitrit (7,1 kg) und nachheriges Versetzen mit Zink in Dimethylparaphenylendiamin übergeführt. Von dem Zink wird zweckmässig so viel angewendet, dass freie Salzsäure nicht mehr vorhanden ist. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf ca. 500 Liter verdünnt und dann mit 16 kg salzsaurem Dimethylanilin und mit 50 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Darauf oxydirt man durch Zusatz einer Lösung von 25 kg Kaliumdichromat, kocht etwa zwei Stunden lang, versetzt mit ca. 53 kg Schwefelsäure und verjagt die schweflige Säure durch weiteres Kochen. Die in der Lösung vorhandene Leukoverbindung wird dann durch Zusatz eines Oxydationsmittels, am besten durch Zusatz von 8 kg neutralem chromsauren Natron, in den Farbstoff übergeführt und dieser schliesslich mit Kochsalz als dunkelblaues Pulver abgeschieden. Er erzeugt auf der Textilfaser eine grünlichblaue Nüance.

Beispiel 3. Es werden 4 kg Dimethylphenylengrün durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Zinkstaub in die Leukoverbindung übergeführt, und es wird dann die auf etwa 100 Liter verdünnte wässerige Lösung derselben mit 5 kg unterschwefligsaurem Natron und 2,5 kg Kaliumdichromat versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure (8,5 kg H_2SO_4) versetzt und zur Entfernung der schwefligen Säure wieder gekocht. Schliesslich wird die gebildete Leukoverbindung durch die nöthige Menge von Chromat (oder einem anderen Oxydationsmittel) in den Farbstoff übergeführt und dieser ausgesalzen; er ist identisch mit dem nach Beispiel 2 dargestellten.

Bei der Darstellung dieser Farbstoffe benutzte man von Diaminen die unsymmetrisch dialkylirten Paradiamine, z. B. Dimethylparaphenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases}[1]\,N(CH_3)_2\\ [4]\,NH_2\end{cases}$, Diäthylparaphenylendiamin, Methyläthylparaphenylendiamin u. s. w. und von Monaminen Anilin, Orthotoluidin und deren secundäre oder tertiäre Alkylderivate.

3. Nach D. R.-P. Nr. 46805.

Behandelt man ein Gemisch gleicher Molecule Dimethylanilin und Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure, $C_6H_3\begin{cases}[1]\,NH_2\\ [4]\,N(CH_3)_2\\ [2]\,S.SO_3H\end{cases}$, mit Oxydationsmitteln, so entsteht ein schwefelhaltiges Indamin, welches sich unter geeigneten Bedingungen direct in Methylenblau überführen lässt.

Dieses Indamin ist in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich und scheidet sich schon während der Oxydation ab, in der Regel sogleich in Form messinggelb glänzender Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{16}H_{18}N_3S_2O_3 + \frac{1}{2}\,aq.$$

Kocht man die reine Verbindung einige Stunden mit Wasser, so wandelt sie sich in einen schmutzig bläulichen Niederschlag um. Versetzt man dann die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich der Niederschlag; die Lösung ist verhältnissmässig wenig gefärbt und enthält Leukomethylenblau, welches sich durch erneuten Zusatz eines Oxydationsmittels in Methylenblau überführen lässt.

Kocht man dagegen das schwefelhaltige Indamin mit einer concentrirten Chlorzinklösung, so tritt fast sofort eine reichliche Bildung von Methylenblau ein, und dieser Farbstoff scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit in den glänzenden Nadeln seiner Chlorzinkdoppelverbindung ab. Die daneben entstehende Leukoverbindung des schwefelhaltigen Indamins setzt sich bei längerem Kochen mit dem Methylenblau zu Leukomethylenblau um und kann dann durch eine entsprechende Nachoxydation in den Farbstoff übergeführt werden. Zweckmässig vereinigt man aber diese Vorgänge zu einer Operation, indem man der Chlorzinklösung von vornherein noch etwa die Hälfte des zur Indaminbildung erforderlich gewesenen Oxydationsmittels zusetzt.

Die Ausführung des Verfahrens erläutert nachstehendes Beispiel:

Die aus 6 kg Dimethylanilin durch Ueberführen in salzsaures Nitrosodimethylanilin und Reduction mittelst Zinkstaub dargestellte Lösung von salzsaurem p-Amidodimethylanilin (ca. 250 Liter) wird bei 18 bis 20° mit Natronlauge bis zur ersten bleibenden Trübung neutralisirt.

Man setzt dann 16 kg schwefelsaure Thonerde hinzu und lässt nach halbstündigem Rühren eine concentrirte Lösung von 15 kg unterschwefligsaurem Natron und darauf 4.8 kg Kaliumbichromat (gelöst in 75 Liter Wasser) schnell einfliessen.

Zur Vervollständigung der Bildung der p-Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure wird die Mischung während einer Stunde gerührt. Man verdünnt dieselbe dann auf 600 Liter und fügt 6 kg Dimethylanilin in Form seines neutralen salzsauren Salzes hinzu.

Zur Darstellung des Indamins lässt man unter fortwährendem Umrühren bei einer Temperatur von 10 bis 12° C. eine gesättigte Lösung von 14 kg Kaliumbichromat schnell einlaufen, setzt dann 75 kg einer Chlorzinklösung von 50° B. zu und erhitzt während einer halben Stunde auf 100° C. Nach dem Erkalten wird das in krystallinischer Form ausgeschiedene Methylenblau filtrirt und wie üblich durch Umlösen gereinigt.

Das Methylenblau bildet ein dunkelgrünes oder rothbraunes bronzeglänzendes Pulver. In Wasser ist es leicht mit blauer Farbe löslich, von Alkohol wird es weniger leicht gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässerigen Lösung tritt keine Veränderung ein. Natronlauge bewirkt in der wässerigen Lösung violettere Färbung; auf Zusatz von viel und concentrirter Natronlauge fällt ein schmutzig violetter Niederschlag aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit grüner Farbe gelöst; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blau. Reductionsmittel führen den Farbstoff in die Leukobase über. Oxydationsmittel stellen die Farbe wieder her.

Anwendung. Das Methylenblau dient im Wesentlichen zum Färben von gebeizter Baumwolle. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik verfährt man in folgender Weise:

Tannirte Baumwolle wird abgewunden, durch eine Brechweinsteinlösung gezogen, wieder abgewunden, durch eine Seifenlösung gezogen, gewaschen und in das kalte Färbebad gebracht; letzteres wird allmählich zum Kochen erhitzt und dabei nach und nach Farbstofflösung zugegeben. Das Bad kann vollständig ausgezogen werden. Für dunkle Nüancen wird nach der Brechweinsteinpassage statt der Seife ein schwaches Eisenvitriolbad benutzt und dadurch dem Blau eine dunkle Unterlage gegeben. Der Farbstoff ist das solideste Baumwollenblau. Seide färbt sich im reinen Seifenbade. Wolle kann unter Zusatz von etwas Borax gefärbt werden. Die Farben sind aber auf Seide und Wolle nicht so echt wie auf Baumwolle. Jute färbt sich direct. Leder, welches mit Tannin gegerbt ist, erhält sowohl mit der Farblösung gebürstet, als in die Farbflotte eingelegt, sehr schöne und echte Farben. Zum Nüanciren des Methylenblau auf Baumwolle können Methylgrün, Methylviolett und Safranin verwendet werden.

Methylengrün.

Dieser Farbstoff wird nach D. R.-P. Nr. 38979 (Ullrich) durch Behandeln von Methylenblau in saurer Lösung mit salpetriger Säure oder durch Nitriren des Farbstoffs in schwefelsaurer Lösung dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 38979.

1 Thl. Methylenblau wird in 100 Thln. Wasser gelöst und diese Lösung mit 10 Thln. Schwefelsaure angesäuert. Zu der kalten sauren Lösung des Methylenblaus fügt man allmählich eine Lösung von 0.8 Thln. Natriumnitrit. Die Umwandlung des Methylenblaus in den grünen Farbstoff erfolgt langsam und ist erst nach mehreren Tagen beendigt. Sobald die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat, fällt man den Farbstoff mittelst Kochsalzes aus, filtrirt und reinigt ihn durch Umlösen. Er bildet ein dunkelbraunes Pulver, löst sich leicht in Wasser mit blaugrüner Farbe, und verhält sich gegen die Faser in ganz analoger Weise wie Methylenblau. Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle wird dadurch blaugrün gefärbt; auf Wolle zieht der Farbstoff nicht. Beim Zeugdruck wird der Farbstoff in analoger Weise wie Methylenblau verwendet.

Bei der Darstellung dieses Farbstoffs kann die Reaction beschleunigt werden durch Erwärmen; aber es ist dies nicht vortheilhaft, weil dadurch die Ausbeute verringert wird. Ebenso vollendet sich die Reaction rascher, wenn man noch Salpetersäure zufügt.

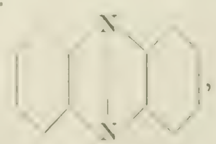
Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes, in Wasser leicht mit grünstichig blauer Farbe lösliches Pulver.

Er färbt tannirte Baumwolle blaugrün, ist licht- und waschechter als Methylenblau.

Zu den Thioninfarbstoffen gehören noch das analog dem Methylenblau aus Amidoäthylbenzylanilinsulfosäure hergestellte Thiocarmin und das durch Condensation von β-Naphtochinonsulfosäure und der Thiosulfosäure des Amidodimethylanilins erhaltene Brillantalizarinblau. Letzteres wird für chromirte Wolle verwendet.

12. Azinfarbstoffe.

Unter Azinfarbstoffen versteht man die färbenden Abkömmlinge des Phenazins:



welche als chromophore Gruppe den „Azinring“ enthalten.

Es gehören hierzu die Chinoxalinfarbstoffe, Eurhodine, Aposafranine, Safranine und Induline.

a) Chinoxalinfarbstoffe

sind Abkömmlinge des Chinoxalins: [Strukturformel: Benzolring mit N, CH, CH, N] .

Flavindulin [B]: [Strukturformel mit N, N, Cl, C_6H_5] ,

wird nach C. Schraube (D. R.-P. Nr. 79570) durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf o-Amidodiphenylamin in Eisessiglösung dargestellt. Das Handelsproduct bildet ein orangerothes, in Wasser lösliches Pulver, welches tannirte Baumwolle gelb färbt.

b) Eurhodine.

Diese Farbstoffe sind Amidoderivate des Phenazins. Es kommen von denselben Neutralviolett und Neutralblau in den Handel.

Neutralviolett [C]:

$$C_{14}H_{15}N_4Cl = (CH_3)_2N[4]C_6H_3\left|\begin{matrix}[1]N[1]\\ | \\ [2]N[2]\end{matrix}\right|C_6H_3[4]NH_2 . HCl.$$

Dieser Farbstoff, welcher als das Chlorhydrat des Dimethyldiamidophenazins aufzufassen ist, wurde 1879 von O. N. Witt entdeckt. Er entsteht nach D. R.-P. Nr. 15272 durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Phenylendiamin oder besser durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilin und m-Phenylendiamin.

Das Neutralviolett bildet ein grünlichschwarzes Pulver, dessen Staub die Schleimhäute heftig reizt. In Wasser ist es leicht mit violetter Farbe löslich.

Der Farbstoff färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rothviolett.

Neutralroth [C],

$$C_{15}H_{17}N_4Cl = (CH_3)_2N[4]C_6H_3\begin{cases}[1]N[1] \\ \quad | \\ [2]N[2]\end{cases}C_6H_2\begin{cases}CH_3 \\ NH_2\end{cases}.HCl.$$

Der Farbstoff ist das Chlorhydrat des Dimethylamidotoluphenazins und wurde 1879 von O. N. Witt[1]), welcher ihn als Toluylenroth bezeichnete, zuerst dargestellt. Er entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Toluylendiamin aus dem zuerst gebildeten Toluylenblau.

Darstellung. Vermischt man die mit warmem Wasser bereiteten und auf etwa 30° abgekühlten Lösungen von 36 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 24 g m-Toluylendiamin in je ½ Liter Wasser, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung intensiv grün. Die Farbe schlägt alsdann in Tiefblau um und aus der Lösung scheiden sich beim ruhigen Stehen zunächst warzige, später schön entwickelte, zu Rosetten vereinigte, flach prismatische, kupferbraun metallisch glänzende Krystalle aus. Der so erhaltene blaue Farbstoff „Toluylenblau" besitzt die Zusammensetzung

$$C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O = N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_2.(CH_3)(NH_2):NH.HCl\end{cases} + H_2O.$$

Wird die wässerige Lösung dieses Farbstoffs gekocht, so entsteht unter theilweiser Reduction des Blaus zu dem entsprechenden Leukokörper:

$$NH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_2\begin{cases}CH_3 \\ (NH_2)_2\end{cases}\end{cases}$$ das Toluylenroth oder Neutralroth.

Das Neutralroth kommt als ein schwarzgrünes Pulver in den Handel, welches in Wasser leicht mit carmoisinrother Farbe löslich ist.

Der Farbstoff färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle bläulichroth.

c) Aposafranine.

Die Aposafranine, Safranine und Induline unterscheiden sich von den Eurhodinen in der Weise, dass bei ihnen ein Azinstickstoffatom noch mit einem Benzolrest[2]) oder einem Naphtalinrest verbunden ist.

Die Aposafranine sind Monoamidoderivate oder Monohydroxydderivate (resp. NH- oder O-Derivate). Die Safranine sind Diamido-, die Induline Tri- oder Tetraamidoderivate der so substituirten Phenazine.

---

[1]) Ber. (1879) 12. 931; vergl. Bernthsen u. Schweitzer, Ber. (1886) 19. 2604; Ann. (1886) 236. 332. — [2]) Im Indulinscharlach [B] mit einem Aethylrest.

Azocarmin G [B]

ist das Natriumsalz der Phenylrosindulindisulfosäure, welche nach D. R.-P. Nr. 45370 durch Verschmelzen von Anilin-azo-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin zu Phenylrosindulin:

N

N N

C_6H_5 C_6H_5

und Sulfuriren desselben erhalten wird.

Das Handelsproduct bildet eine goldglänzende rothe Paste, welche in Wasser schwer mit blaurother Farbe löslich ist. Der Farbstoff, welcher ein grosses Egalisirungsvermögen besitzt, eignet sich besonders zum Färben von Wolle.

Durch weiteres Sulfuriren von Azocarmin G entsteht eine Trisulfosäure (Azocarmin B), welche beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 180° in das als Rosindulin 2 G [H] in den Handel kommende Product übergeht. (Vergl. D. R.-P. Nr. 67198.)

N

Neutralblau [C]: ,

N N

Cl

$(CH_3)_2$ C_6H_5

entsteht nach D. R.-P. Nr. 19224 durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-β-naphtylamin.

Das Neutralblau bildet ein braunes, nicht glänzendes Pulver, welches in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich ist. Es färbt tannirte Baumwolle blau.

Basler Blau R [DH],

entsteht nach Patent Nr. 40886 durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf dasjenige Ditolylnaphtylendiamin, welches durch Erhitzen von 2,7-Dioxynaphtalin mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin erhalten wird. Es bildet ein braunes, in Wasser

mit blauvioletter Farbe lösliches Krystallpulver. Das Basler Blau färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle blau.

d) Safranine.

Di-p-amidodiphenylamin: $NH\langle{}^{[1]C_6H_4[4]NH_2}_{[1]C_6H_4[4]NH_2}$ (Bd. I, S. 102 und 301), geht durch Oxydation mit Kaliumdichromat in eine blaue Verbindung[1]) von der Zusammensetzung:

N, HN, NH_2

über, welche als **Phenylenblau** oder **Indamin** bezeichnet wird. Diese entsteht auch, wenn man ein Gemenge von gleichen Molecülen p-Phenylendiamin und Anilin in neutraler, wässeriger Lösung mit Kaliumdichromat oxydirt.

Durch Reduction liefert sie Di-p-amidodiphenylamin.

Analog dem Di-p-amidodiphenylamin verhalten sich dessen Derivate, Homologen und analog constituirte Naphtalinverbindungen.

Wird z. B. salzsaures Tetramethyldi-p-amidodiphenylamin: $NH\langle{}^{[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2}_{[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2}$, oxydirt, so entsteht **Tetramethylphenylengrün** [**Bindschedler's Grün**[2])] von der Zusammensetzung:

N, $N(CH_3)_2$, N, Cl, $(CH_3)_2$

Nach dem einfachsten Körper dieser Reihe, dem aus Diamidodiphenylamin erhaltenen Indamin, werden die Oxydationsproducte der Paradiamine des Diphenylamins und analoger Verbindungen als **Indamine** bezeichnet.

Ihre Herstellung kann auf die beiden bereits angeführten Arten erfolgen, nämlich entweder durch Oxydation von p-Diaminen des

[1]) R. Nietzki, Ber. (1883) **16**, 474. — [2]) Ibid. (1880) **13**, 208; (1883) **16**, 865.

Diphenylamins etc. oder auch durch Oxydation eines Gemenges gleicher Molecüle eines p-Diamins vom Typus des p-Phenylendiamins und eines Monamins vom Typus des Anilins. Das letztere darf kein der Parareihe angehöriges Diderivat sein.

Das Bindschedler'sche Grün kann demnach auch durch Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin mit Dimethylanilin erhalten werden.

Alle derartige Oxydationen sind in neutraler Lösung vorzunehmen, da anderenfalls leicht Chinone entstehen.

Ausser auf den genannten beiden Wegen findet die Bildung der Indamine auch statt, wenn man sich solcher Körper bedient, welche bei der Reduction in die betreffenden Diamine übergehen, und dieselben mit primären Aminen zusammenbringt. Dazu gehören die Nitrosoverbindungen von tertiären Aminen, z. B.:

das Nitrosodimethylanilin: $C_6H_4\langle {N(CH_3)_2 \atop NO}$,

das Dichlorchinonimid: $C_6H_4\langle {NCl \atop | \atop NCl}$

und auch der von C. Wurster[1]) durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin erhaltene rothe Körper: $C_6H_4\langle {N(CH_3)_2Br \atop | \atop NH}$.

Werden Indamine mit primären Monaminen erhitzt, so entstehen unter theilweiser Reduction der ersteren Safranine. Letztere werden auch erhalten, wenn man p-Amidodiphenylamin etc. mit einem Monoamin oder p-Diamine mit zwei Monoaminen, von denen eines zur Indaminbildung (s. o.) befähigt sein muss, d. h. keine freie Parastellung zur Amidogruppe hat, zusammen oxydirt.

Geschichtliches[2]). Substanzen aus der Gruppe der Safranine gehören zu den ältesten künstlichen Farbstoffen, denn es ist auch der älteste Anilinfarbstoff, das 1856 von W. H. Perkin[3]) erfundene Mauveïn, dazu zu rechnen. Bei seiner Darstellung erhielt W. H. Perkin[4]) später in den alkalischen Mutterlaugen als Nebenproduct einen rothen Farbstoff, der jedoch keine technische Verwendung erlangte. Perkin nannte ihn Pink[5]) und erwähnte, dass er auch zuweilen als Safranin[6]) bezeichnet werde.

---

[1]) Ber. (1879) **12**, 526, 1803, 2071; vergl. auch D. R.-P. Nr. 1886 der Badischen Anilin- und Sodafabrik. — [2]) Eine Anzahl interessanter Mittheilungen über diesen Gegenstand verdanke ich Herrn Hofrath Dr. H. Caro. — [3]) Proc. of Royal Soc. **35**, 717; Jahresb. 1863, S. 420; Ann. (1864) **131**, 202. — [4]) Chem. News (1861) **3**, 348; Wagner's Jahresb. 1869, S. 572. — [5]) Chem. News (1869) **19**, 181. — [6]) Chem. News (1870) **22**, 80; vergl. auch Perkin's Untersuchungen über das Parasafranin, Chem. Soc. J. **35**, 771.

Derselbe Farbstoff ist aber vermuthlich schon früher bei Beginn der Anilinfarbenindustrie häufig beobachtet, erwähnt und zum Gegenstand von Patenten gemacht worden. David Price[1]) erhielt z. B. einen Farbstoff Roseïne durch Oxydation von Anilin mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, welcher wohl mit Safranin identisch war.

Die eigentliche zielbewusste Darstellung des Safranins, sowie dessen Name rührt von Felix Duprey her, welcher sich die Oxydation der Mauveïne durch Baryumsuperoxyd[2]) und das Erhitzen von Anilin in eisessigsaurer Lösung mit Bleinitrat 1865 in Frankreich patentiren liess. Das letztere Verfahren führte in den Händen von Duprey während dessen Aufenthalt bei Monnet in La Plaine allerdings zu keinen praktischen Ergebnissen, gab aber wohl den Anstoss zu ähnlichen erfolgreicheren Versuchen mit Nitriten in der Schweiz. Wie es scheint, war es Lotz in Basel, welcher 1868 Safranin zuerst fabrikmässig darstellte und als Saflorsurrogat für Baumwolle und Seide zur Verwendung brachte. Gleichzeitig oder bald darauf wurde der Artikel von Bindschedler und Busch und Durand und Huguenin aufgenommen. In Deutschland wurde das Safranin zuerst 1871 durch H. Caro fabrikmässig dargestellt. Er bediente sich zunächst der Duprey'schen Methode, welche jedoch nur unbefriedigende Ausbeute gab. Hierauf stellte er die später von Nietzki beschriebenen isomeren Amidoazotoluole dar und erhielt aus dem p-Toluidin-azo-o-toluidin und dem o-Toluidin-azo-o-toluidin durch Erhitzen derselben in essigsaurer Lösung mit wenig Salpetersäure im Wasserbade eine reichliche Safraninausbeute. Die p-o-Verbindung lieferte ein einheitliches, durch Salzsäure fällbares Safranin. Bei Poirrier[3]) wurde der Farbstoff durch Oxydation des aus rohem Anilin (Gemenge von Anilin mit Orthotoluidin) hergestellten Gemisches von Amidoazobenzol und Amidoazotoluol mit Arsensäure dargestellt. Jedoch war die Ausbeute an Farbstoff nach diesem Verfahren eine sehr geringe. Bessere Resultate erhielten A. W. Hofmann und A. Geyger[4]) 1872 bei der Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel. Letztere theilten ferner mit, dass sie weder aus reinem Anilin noch aus festem Toluidin, noch aus einer Mischung von reinem Anilin und festem Toluidin Safranin erhalten hätten, wohl aber aus reinem flüssigem Toluidin vom Siedepunkt 198°. Hiernach erschien das Safranin als ein Toluidinderivat. Die Zusammensetzung des Chlor-

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 12885^{9}; Schutzenberger-Schröder, Farbstoffe, S. 442. — [2]) Girard de Laire, Traité des dérivés de la houille, p. 616. — [3]) Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes 1876, p. 119; vergl. Girard, Ber. (1872) 5, 531. — [4]) Ber. (1872) 5, 591; Wagner's Jahresb. 1872, S. 654.

hydrats wurde $C_{21}H_{21}N_4Cl$ gefunden. A. W. Hofmann und A. Geyger wiesen auch auf den Zusammenhang zwischen Safranin und Mauveïn hin und erklärten, dass letzteres vielleicht ein phenylirtes Safranin sein könnte:

$$C_{27}H_{25}N_4Cl = C_{21}H_{20}(C_6H_5)N_4Cl.$$

Dieses wird ihnen dadurch wahrscheinlich, dass Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff liefert, und dass Safranin und Mauveïn mit concentrirten Säuren nahezu dieselben Farbenreactionen zeigen.

Inzwischen (1868) war von Schiendl[1]) aus α-Naphtylamin ein rother Farbstoff, das Magdalaroth, erhalten worden, welches später (1886) von P. Julius[2]) als ein Glied der Safraninreihe erkannt wurde.

Erst einige Jahre nach den Veröffentlichungen von A. W. Hofmann und A. Geyger, nämlich im Jahre 1877, wurde die Untersuchung des Safranins aus Toluidin wieder aufgenommen. Bereits die Letztgenannten[3]) hatten die Einwirkung von salzsaurem Anilin, Toluidin und α-Naphtylamin auf eine alkoholische Lösung von Diazoamidotoluol aus p-Toluidin in alkoholischer Lösung bei 150° studirt, in der Erwartung, dass — wenigstens aus dem Anilinsalz und dem etwa durch Umlagerung aus Diazoamidotoluol sich bildenden Amidoazotoluol — Fuchsin entstehen könnte. Letzteres war jedoch unter den gefärbten Reactionsproducten nicht nachweisbar.

R. Nietzki[4]) setzte diese Versuche mit dem aus o-Toluidin erhaltenen Amidoazotoluol, dem aus salzsaurem Anilin und p-Diazoamidotoluol gebildeten p-Toluidin-azo-anilin und dem aus salzsaurem o-Toluidin und p-Diazoamidotoluol erzeugten p-Toluidin-azo-o-toluidin fort und erhitzte diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin, resp. p-Toluidin und o-Toluidin und Alkohol auf 160°. In keinem Falle erhielt er Rosanilin oder homologe Farbstoffe, sondern Substanzen, welche sich dem Magdalaroth oder Safranin in ihrem Verhalten näherten. Namentlich löste sich der aus Anilinchlorhydrat und o-Amidoazotoluol (o-Toluidin-azo-o-toluidin) gebildete Farbstoff in Salzsäure mit blauer Farbe. Auch lieferten sämmtliche Producte beim Kochen mit Zinkstaub farblose Reductionsproducte, welche sich bereits an der Luft wieder zu den ursprünglichen Farbstoffen oxydirten.

Dass sich bei der Einwirkung von salzsaurem o-Toluidin auf das aus o-Toluidin gebildete Amidoazotoluol in weingeistiger Lösung

---

[1]) Ber. (1869) **2**, 375. — [2]) Ibid. (1886) **19**, 1365. — [3]) Ibid. (1872) **5**, 476. — [4]) Ibid. (1877) **10**, 668.

beim Erhitzen auf 150 bis 200° thatsächlich Safranin bildet, wurde darauf von O. N. Witt[1]) bestätigt. Letzterer hatte nämlich gefunden, dass die von A. W. Hofmann und A. Geyger (s. o.) für nothwendig erklärte Oxydation des mit salpetriger Säure behandelten Toluidins unterbleiben kann.

In den Mutterlaugen der Safranindarstellung fand er salzsaures o-Toluidin und salzsaures Toluylendiamin und nahm demgemäss an, dass bei der Safraninbildung 1 Mol. Amidoazotoluol und 1 Mol. o-Toluidin unter Freiwerden von 4 Atomen Wasserstoff zusammentreten:

$$
\begin{array}{ll}
C_6H_4 \left| \begin{array}{l} [2]\,C \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ \boxed{HH} \end{array} \right. \\ [1]\,N \\ \quad \| \end{array} \right. & \\
 & \left. \right\} N[1]C_6H_4[2]CH_3 \\
C_6H_3 \left| \begin{array}{l} [1]\,N \left| \begin{array}{l} \boxed{HH} \end{array} \right. \\ [3]\,C \left| \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right. \\ [4]\,NH_2 \end{array} \right. & \\
\text{(Amido-azo-toluol)} & \text{(o-Toluidin)}
\end{array}
$$

$$
= 4\,H + \begin{array}{l}
C_6H_4 \left| \begin{array}{l} [2]\,CH_2 \\ [1]\,N \\ \quad \| \end{array} \right. \\
C_6H_3 \left| \begin{array}{l} [1]\,N \\ [3]\,CH_2 \\ [4]\,NH_2 \end{array} \right.
\end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} a\\a\\a\\a\\a\\a \end{array}} \right\} N[1]C_6H_4[2]CH_3.
$$

(Safranin)

Die freiwerdenden vier Wasserstoffatome reduciren ein zweites Molecül Amidoazotoluol zu γ-Toluylendiamin und o-Toluidin, so dass die Safraninbildung nach folgender Gleichung verläuft:

$$
\begin{array}{l}
2\,C_{14}H_{15}N_3 + C_7H_9N\,.\,HCl = C_7H_9N\,.\,HCl + C_{21}H_{20}N_4 \\
\qquad + C_7H_6(NH_2)_2.
\end{array}
$$

Es wird daher dieselbe Menge o-Toluidin wiedergewonnen, und es würden kleine Mengen desselben genügen, um beliebig viel Amidoazotoluol in Safranin umzuwandeln.

Eine von der Witt'schen Anschauungsweise abweichende Constitutionsformel wurde 1879 dem Safranin von W. H. Perkin[2]) gegeben, nämlich:

---

[1]) Ber. (1877) 10, 874. — [2]) Chem. soc. Journ. (1879) 35, 717; Jahresb. 1879, S. 1163.

$$
\begin{array}{llll}
 & [2]\,CH_2\,.\,NH & & \\
C_6H_4 \Big\{ & & | & \\
 & [1]\,N & C_6H_4 & \\
 & \;\;\| & | & \\
 & [1]\,N & CH_2 & \\
C_6H_4 \Big\{ & & | & \\
 & [2]\,CH_2\,.\,NH & &
\end{array}
$$

Derselbe untersuchte auch den bei der Oxydation des käuflichen Mauveïns mit Essigsäure und Bleisuperoxyd entstehenden rothen Farbstoff, bezeichnete denselben als Parasafranin und nahm für ihn die Constitutionsformel:

$$
\begin{array}{llll}
C_6H_4 \Big\{ & CH_2\,.\,N & & \\
 & N & | & \\
 & | & C_6H_4 & \text{an.} \\
C_6H_4 \Big\{ & N & | & \\
 & CH_2\,.\,NH & &
\end{array}
$$

In demselben Jahre veröffentlichte O. N. Witt[1]) eine Notiz über die jetzt übliche, damals bereits in der Technik von einigen Fabriken eingeführte Darstellungsmethode des Safranins, welche in der Oxydation einer Mischung von p-Toluylendiamin mit Toluidin (erhalten durch Reduction von Amidoazotoluol und Zinkstaub) besteht.

Diese Angaben wurden 1880 wesentlich von R. Bindschedler[2]) vervollständigt. Derselbe theilte mit, dass das p-Diamidotoluol das beste Ausgangsmaterial für das Safranin sei, und dass man durch gemeinsame Oxydation einer verdünnten Lösung von 1 Mol. des Chlorhydrats dieses Körpers mit 2 Mol. salzsaurem Anilin, o-Toluidin oder p-Toluidin mit Kaliumdichromat nach dem Absättigen mit Soda und Filtriren eine sehr intensiv gefärbte Safraninlösung erhielt. In analoger Weise entsteht durch gemeinsame Oxydation einer kochenden wässerigen Lösung von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin ein dem Safranin ähnlicher Farbstoff, dessen alkoholische Lösung stark fluorescirt, und welcher Seide fuchsinroth mit zinnoberrother Fluorescenz färbt. Durch Oxydation von 1 Mol. Dimethylphenylendiamin mit 2 Mol. Dimethylanilin in der Kälte in Gegenwart von Chlorzink entsteht ein grüner, schön krystallisirender Farbstoff, welcher beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit salzsaurem Anilin einen rothvioletten Farbstoff liefert, welcher sich gegen Reagentien wie Safranin verhält.

Eine genauere Vorschrift zur Darstellung des Safranins wurde sodann zuerst 1882 in der ersten Auflage dieses Werkes[3]) nach einer Privatmittheilung der Firma Bindschedler u. Busch gegeben.

---

[1]) Ber. (1879) 12, 939. — [2]) Ibid. (1880) 13, 207. — [3]) S. 527.

Dieselbe lautete:

10 kg . . . . Natronsalpeter und
5 „ . . . . . Stärkemehl

werden innig gemischt und in einen Gasentwickelungsapparat von Steingut gebracht. Durch ein U-förmig gebogenes Rohr lässt man langsam

20 kg . . . . Schwefelsäure von 50° B.

zufliessen. Der Gasentwickelungsapparat steht in kochendem Wasser. Der Zufluss der Schwefelsäure wird so regulirt, dass die Gasentwickelung circa 16 Stunden dauert. Das sich entwickelnde Gas wird in

30 kg . . . . Anilin[1] (o-toluidinhaltiges)

eingeleitet und letzteres beständig abgekühlt. Hierauf wird das so erhaltene amidoazobenzol- und amidoazotoluolhaltige Anilin mit

30 kg . . . . Salzsäure von 20°

versetzt, und unter beständigem Umrühren werden langsam

6 kg . . . . Zinkstaub

eingetragen. Das Reductionsproduct wird dann in

circa 2000 Liter . . . kochendes Wasser

gebracht und durch sorgfältige Filtration von Harz befreit. Unter beständigem Kochen lässt man nun eine kochende Lösung von

23 kg . . . . Kaliumdichromat in
200 Liter . . Wasser

langsam einfliesen. Sodann wird die Lösung mit Kalkmilch übersättigt und die immer siedend gehaltene Lösung sorgfältig filtrirt. Aus der Lösung wird hierauf durch Versetzen mit sehr viel Kochsalz das Safranin niedergeschlagen und durch die Filterpresse abfiltrirt. Abgetrocknet stellt diese Masse schliesslich das Handelsproduct dar.

Im Nachtrag desselben Werkes[2]) findet sich darauf nach einer Privatmittheilung von E. Nölting die Mittheilung, dass man, statt salpetrige Säure in das o-Toluidin zu leiten, in der Weise verfährt, dass man 2 Mol. Oel (o-toluidinhaltiges Anilin) mit 1 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit behandelt, das Reactionsproduct hierauf mit etwas salzsaurem o-Toluidin oder salzsaurem Anilin versetzt und ein bis zwei Tage stehen lässt. Hierauf wird, wie oben, mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt und die neutral gemachte Lösung wie oben angegeben oxydirt.

Inzwischen waren von O. N. Witt, Nietzki und Bindschedler für die Aufklärung der Constitution des Safranins wichtige Beobachtungen gemacht worden. Zunächst ergab sich die Unrichtigkeit der obigen Safraninconstitutionsformeln aus dem Umstande, dass O. N. Witt[3]) bereits im Jahre 1878 ein Safranin aus p-Phenylendiamin und Anilin hergestellt hatte. Ein Muster dieses Phenosafranins war auf der Pariser Ausstellung von 1878 vertreten.

[1]) Dasselbe muss möglichst frei von p-Toluidin sein und circa 70 Proc. o-Toluidin enthalten; theils wird es direct dargestellt, theils wendet man die Echappés von der Fuchsinbereitung an. — [2]) S. 1049. — [3]) J. chem. ind. (1882) 1, 255.

Ferner hatte, wie bereits oben erwähnt wurde, R. Bindschedler durch Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin einen dem Safranin ähnlichen Farbstoff erhalten. Hieraus ergab sich, dass die Methylgruppen (des o-Toluidins) bei der Bildung des Safraninmolecüls keine Rolle spielen konnten.

O. N. Witt hatte ferner beobachtet, dass Safranine entstanden bei der Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin oder 2 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Anilin und 1 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Toluidin oder 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin, jedoch nicht — entgegen der obigen Angabe von R. Bindschedler — aus 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. p-Toluidin. Er gab ferner an, dass alle Safraninfarbstoffe sich in zwei Phasen bilden. Bei kalter Oxydation entstehen nämlich blaue, grüne oder violette Substanzen, welche unbeständig sind und beim Erhitzen theilweise in die rothen Safranine übergehen.

R. Nietzki[1]) bestätigte und erweiterte diese Beobachtungen. Er erhielt safraninartige Körper aus p-Phenylendiamin, 1. mit 2 Mol. Anilin, o-Toluidin oder m-Toluidin, 2. mit 1 Mol. Anilin, o-Toluidin oder m-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin, 3. mit 1 Mol. Mono- oder Dimethylanilin und 1 Mol. eines primären Monamins beliebiger Stellung, nicht aber mit secundären oder tertiären Basen oder mit p-Toluidin allein.

Er gab ferner an, dass das Diäthyl-p-phenylendiamin sich dem Dimethyl-p-phenylendiamin (s. o.) analog verhält und durch Oxydation mit primären Monaminen etc. Safranine liefert.

Dabei machte er die bemerkenswerthe Beobachtung, dass der durch Oxydation von 1 Mol. Amidoäthylanilin und 2 Mol. Anilin entstehende Farbstoff nicht identisch, sondern mit dem aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. Diäthylanilin und 1 Mol. Anilin gebildeten isomer ist.

Die Nüance beider Farbstoffe ist sehr ähnlich; auch sonst sind die Unterschiede in ihren Eigenschaften nicht gross, sie unterscheiden sich aber namentlich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in salzsäurehaltigem Wasser.

Eine neue, für die Constitution der Safranine wichtige Beobachtung machte R. Nietzki dann weiter insofern, als er fand, dass diese Farbstoffe sich durch Oxydation eines Gemisches gleicher Molecüle p-Diamidodiphenylamin und eines primären Monamins bilden. Somit war constatirt, dass die Safranine als Diphenylaminderivate aufzufassen sind.

---

[1]) 1. Aufl. dieses Buches (1882) S. 1049, Ber. (1883) 16, 465.

Da nun dem obigen p-Diamidodiphenylamin die Constitutionsformel $NH\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\ [1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}$ zukommt, so schien die Annahme berechtigt, dass auch im Safranin zwei Monaminreste mit ihren Benzolkernen an ein Stickstoffatom gebunden sind.

Nietzki zeigte weiter, dass auch das von Bindschedler (s. o.) durch Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin erhaltene Grün (Dimethylphenylengrün, Bindschedler's Grün) ein Diphenylaminderivat sei und gab dem Farbstoff (als Jodid) die Formel:

$$\begin{array}{l} N(CH_3)_2—C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N. \\ N(CH_3)_2J—C_6H_4\diagup \end{array}$$

In ganz analoger Weise gab er dem aus Diamidodiphenylamin durch Oxydation entstehenden blauen Körper die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} NH_2—C_6H_4\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad N. \\ NH—C_6H_4\diagup \\ \lfloor________\rfloor \end{array}$$

Vermuthlich war dieser Körper mit dem durch Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin und Anilin erhaltenen Blau identisch, wenigstens lieferte letzteres bei der Reduction Diamidodiphenylamin.

Mit den aus p-Phenylendiamin und Anilin, resp. Diamidodiphenylamin und aus Amidodimethylanilin erhaltenen Oxydationsproducten brachte R. Nietzki das aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und m-Toluylendiamin entstehende Toluylenblau[1]) in Beziehung und gab dem letzteren die Formel:

$$(CH_3)_2NC_6H_4—N—C_7H_5—NH_2.$$
$$\diagup$$
$$NH$$

Die weitere von R. Nietzki beobachtete Thatsache, dass durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthyl-p-phenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin ein Tetraäthylsafranin entsteht, sprach für die Existenz zweier Amidogruppen im Safraninmolecül. Ausserdem enthält das letztere, wie eine nähere Untersuchung des Phenosafranins lehrte, eine Ammoniumgruppe.

Die Analyse des Phenosafranins führte Nietzki zu der Formel $C_{18}H_{16}N_4$ für dasselbe.

Schliesslich stellte er als Resultat seiner Beobachtungen für

---

[1]) O. N. Witt, Ber. (1879) 12, 931.

diesen Farbstoff folgende Constitutionsformel auf, welche ihn in naher Beziehung zu dem p-Rosanilin stehend erscheinen liess:

$$\begin{array}{ccc} H_2N-C_6H_4 \searrow & & C_6H_4 \\ & N \lessgtr & | \\ H_2N-C_6H_4 \nearrow & & N \\ & & H \quad Cl \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} H_2N-C_6H_4 \searrow & & C_6H_4 \\ & C & | \\ H_2N-C_6H_4 \nearrow & & N-H \\ & & H \quad Cl \end{array}$$

(Safraninchlorhydrat) (Rosanilinchlorhydrat)

Das (durch Lösung der doppelten Stickstoffverbindung und Eintreten von Wasserstoff gebildete) Leukosafranin betrachtete Nietzki als Triamidotriphenylamin: $N\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 \end{cases}$.

Hierauf theilte R. Bindschedler[1]) seine Beobachtungen ausführlicher mit. Er beschrieb zunächst das durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin entstehende Dimethylphenylengrün. Die daraus erhaltene Leukobase ist Tetramethyldiamidodiphenylamin:

$$NH\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}.$$

Durch Oxydation des Dimethylphenylengrüns in Gegenwart von essigsaurem Anilin erhält man Tetramethylphenosafranin, dessen Analyse zu der Formel $C_{22}H_{22}N_4$ führte, welche mit der von Hofmann und Geyger für das Toluylensafranin gefundenen Formel $C_{21}H_{20}N_4$ übereinstimmt. Durch Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin und 2 Mol. Anilin mit Kaliumdichromat entsteht das Dimethylphenylensafranin, $C_{20}H_{18}N_4$.

Dem aus p-Phenylendiamin und Anilin erhaltenen Phenylensafranin (Phenosafranin) kommt die Formel $C_{18}H_{14}N_4 . HCl$ zu. Der Körper enthält demnach zwei Atome Wasserstoff weniger, als R. Nietzki (s. o.) annahm und entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + 2\,C_6H_5 . NH_2 + O_4 = 4\,H_2O + C_{18}H_{14}N_4.$$

(Phenylendiamin) (Anilin) (Phenylensafranin)

Dem Leukophenylensafranin gab er die Formel $C_{18}H_{16}N_4$.

Die Zusammensetzung sammtlicher Safranine lässt sich durch die Formel $C_nH_{2n-22}N_4$ ausdrücken.

R. Nietzki[2]) bemerkt hierzu, dass er bei erneuten Analysen des Phenosafranins für die Zusammensetzung desselben die Formel $C_{18}H_{12}N_4$ (statt früher $C_{18}H_{14}N_4$) gefunden habe und ferner, dass

---

[1]) Ber. (1883) 16, 864. — [2]) Ibid. (1884) 17, [illegible]

zur Reduction des Safranins nicht vier — wie Bindschedler angiebt — sondern nur zwei Atome Wasserstoff nöthig seien.

Durch diese Untersuchung sowie die vorhergehende von Bindschedler war somit die von Nietzki aufgestellte Constitutionsformel beseitigt.

Ueber zwei isomere Monoäthylsafranine berichtete später W. Schweitzer[1]. Der als α-Monoäthylsafranin bezeichnete Körper entsteht durch Oxydation eines Gemenges von Monoäthyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin. Das β-Monoäthylsafranin wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin, Anilin und Aethylanilin erhalten.

Auch diese interessante Beobachtung trug nichts zu der Aufklärung der Constitution des Safranins bei, welche Frage dann schliesslich in unerwarteter Weise auf einem anderen Wege gelöst werden sollte.

Zunächst beobachtete O. N. Witt[2], dass beim Erhitzen von Amidoazotoluol aus p-Toluidin (Schmelzp. 118,5°) mit salzsaurem α-Naphtylamin nicht — wie aus den Salzen anderer primärer Basen — complicirtere indulinartige Farbstoffe entstehen, sondern neben p-Toluidin reichliche Mengen eines gelben Körpers von der Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3$, welcher in seinem Verhalten an die Safranine erinnert. Analog verhalten sich alle Amidoazokörper, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe besitzen, gegen salzsaures α-Naphtylamin, z. B. die von β-Naphtylamin sich ableitenden Azokörper oder auch alle Chrysoïdine. Die so erhaltenen Condensationsproducte bezeichnete Witt als Eurhodine. Dieselben stehen in naher Beziehung zu den von Hinsberg entdeckten Chinoxalinen und sind als Amidoderivate derselben aufzufassen. Dem aus α-Naphtylamin und Amidoazotoluol erhaltenen Amidonaphtyltoluchinoxalin gab er die Formel:

N

CH_3

N

Ganz analoge Substanzen erhielt Witt durch Einwirkung von 1., 2., 4. Triamidobenzol (aus Chrysoïdin) auf Phenanthrenchinon, β-Naphtochinon, Benzil, Isatin, Glyoxal oder Dioxyweinsäure.

---

[1] Ber. (1886) 19, 150; vergl. E. Nölting und A. Collin, ibid. (1884) 17, 267. — [2] Ber. (1885) 18, 1119; (1886) 19, 441; vergl. ibid. (1886) 19, 914, 1719, 2791; (1887) 20, 571, 577, 1183; (1888) 21, 2418.

Andererseits erhielten V. Merz und C. Ris[1]) durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin auf 200 bis 210° das Phenazin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

welches sich mit dem Azophenylen von A. Claus[2]) als identisch erwies. Aus o-Toluylendiamin entstand in analoger Weise das Methylphenazin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3.$$

Es gelang nun A. Bernthsen und H. Schweitzer[3]) gleichzeitig mit O. N. Witt, der unabhängig von ihnen denselben Nachweis führte, nachzuweisen, dass das einfachste Glied der Toluylenrothreihe, welches durch Oxydation eines Gemenges von p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin gebildet wird, und welches mit den Safraninen in enger Beziehung steht, durch Eliminirung zweier Amidogruppen in Methylphenazin übergeht. Der Farbstoff war mithin als Diamidomethylphenazin:

$$(NH_2)C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$$

aufzufassen.

In ganz analoger Weise lieferte das Toluylenroth von O. N. Witt[4]) ein Dimethylamidomethylphenazin:

$$N(CH_3)_2-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3,$$

und ergab sich demnach als Dimethyldiamidomethylphenazin:

$$(CH_3)_2N-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$$

Für das Toluylenblau Witt's[5]) stellten Bernthsen und Schweitzer die Constitution:

---

[1]) Ber. (1886) 19, 725, 2206. — [2]) Ann. (1873) 168, 1. — [3]) Ann. (1886) 236, 332; Ber. (1886) 19, 2604. — [4]) Ber. (1879) 12, 931. — [5]) Ibid. (1879) 12, 931.

$$N \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_2(CH_3)(NH_2)NH \end{cases} = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ H \end{array} C_6H_2(CH_3)(NH_2),$$

auf.

Ehe Bernthsen und Schweitzer diese Untersuchungen zu Ende geführt, hatte bereits Bernthsen [1]) seine Anschauungen über die Constitution der Safranine auf Grund des Zusammenhanges dieser Farbstoffe mit dem Toluylenroth ausgesprochen.

Von der Anschauung ausgehend, dass das Phenosafranin, resp. dessen Leukoverbindung durch Zusammenoxydiren gleicher Moleküle p-Diamidodiphenylamin und Anilin entstände, erklärte er sich diese Reaction folgendermaassen:

$$\begin{array}{c} NH \diagdown \\ NH_2 \cdot C_6H_3H \qquad H\,C_6H_3 \cdot NH_2 - 4\,H \\ H \quad H \\ N \\ \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

$$= NH_2 \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \dot{C}_6H_5 \end{array} C_6H_3 \cdot NH_2.$$

(Leukophenosafranin)

Das Leukophenosafranin erschien hiernach als ein Diamidoderivat eines phenylirten Hydrophenazins.

Für den zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden Farbstoff (Phenosafranin) stellte er zwei Formeln auf:

$$N \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 - NH_2 \\ \qquad \quad \rangle N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_3 - NH.HCl \end{array} \quad \text{und} \quad N \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 - NH_2 \\ \qquad \quad N \leqslant \begin{array}{l} C_6H_5 \\ Cl \end{array} . \\ \diagdown C_6H_3 - NH_2 \end{array}$$

I II

Zu Gunsten der ersteren schien die Analogie der Safraninfarbstoffe mit den Farbstoffen der Thioningruppe (Methylenblau) zu sprechen.

Die zweifache Diazotirbarkeit des Phenosafranins sprach mehr

---

[1]) Verhandl. d. naturh.-med. Vereins zu Heidelberg (1886) N. F. 3. Heft 5; im Auszuge mitgetheilt: Ber. (1886) 19, 2691; vergl. Ber. (1886) 19, 3258, Anmerkung.

für die Formel II, nach welcher der Farbstoff ein Diamidophenazoniumchlorid wäre, womit auch die Nichtfällbarkeit der Base mit Alkali ihre Erklärung fände. Immerhin war auf die Thatsache hinzuweisen, dass das Rosanilin, welches in seinen Salzen eine Imid- und zwei Amidgruppen enthält, eine Hexaazoverbindung zu bilden vermag.

Unterdessen war die Frage nach der Constitution der Safranine auch durch eine Mittheilung von M. Andresen[1]) von Neuem angeregt worden.

Anknüpfend an die obigen Mittheilungen von R. Nietzki, und an die über Methylenblau und Indophenole von A. Bernthsen[2]) und R. Möhlau[3]) wies M. Andresen auf die innigen Beziehungen jener Farbstoffe zu den Safraninen hin. Was die Entstehung der letzteren anbetrifft, so zeigte er, dass dieselben aus den von Witt und Nietzki (s. o.) erhaltenen Zwischenproducten durch Oxydation in Gegenwart von primären Monaminen gebildet werden:

$$N \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2Cl \end{cases} + C_6H_5.NH_2 + O_2 = 2H_2O + C_{18}H_{15}N_4Cl.$$

(N mit dem N der Gruppe $C_6H_4NH_2Cl$ durch einen Strich verbunden)

Dem Phenosafranin ertheilte M. Andresen die Formel[4]):

$$C_6H_5N \begin{cases} C_6H_2 \begin{cases} NH_2Cl \\ | \\ N \end{cases} \\ C_6H_3.NH_2 \end{cases},$$

für welche er eine Reihe von Gründen, welche experimentellen Thatsachen entnommen waren, anführte. Von diesen ist hier besonders hervorzuheben, dass man durch Oxydation von 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin nahezu quantitative Ausbeute an Safranin erhält. Das p-Toluidin wird dabei erst nach der Oxydation des Diamins mit dem o-Toluidin zugegeben. Beide Monamine lassen sich durch Anilin ersetzen; nur ist dann die Ausbeute etwas geringer. Das zweite Monamin muss ein primäres sein; sein Eintritt erfolgt unter Austritt von vier Atomen Wasserstoff. p-Toluidin, als zweites Monamin angewendet, giebt die beste Ausbeute an Safranin. Das p-Diamin darf eine dialkylirte Amingruppe enthalten; ebenso darf das erste Monamin dialkylirt sein.

---

[1]) Ber. (1886) **19**, 2212. — [2]) Ann. (1885) **230**, 73. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2843; (1885) **18**, 2913. — [4]) Dieselbe ist mit der Formel I von Bernthsen (s. o.) identisch.

„Aehnlich wie beim Methylenblau der Schwefel scheint auch beim Safranin das zweite Monamin in die Orthostellungen zum die Kerne verbindenden Stickstoff einzugreifen. Hierfür spricht zunächst Folgendes: Die von O. N. Witt durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen mit Metadiaminen zuerst dargestellten blauen Producte (Toluylenblau) liefern bei der Oxydation für sich, also bei Abwesenheit eines dritten Amins, einen Safraninkörper. Da diese blauen Verbindungen sich nur dann glatt bilden, wenn das Metadiamin eine freie Parastellung in Bezug auf eine Amingruppe enthält, so ist anzunehmen, dass beispielsweise der Leukoverbindung des blauen Oxydationsproductes von Dimethyl-p-phenylendiamin und m-Phenylendiamin die Constitution:

NH

$(CH_3)_2N-$ NH_2 NH_2

zukommt, dass mithin eine Amidogruppe des Metadiamins in der Orthostellung zum die Kerne verbindenden Stickstoff steht, und dass nun weiter bei der Oxydation zum zugehörigen Safranin diese Amingruppe in die entsprechende Orthostellung des anderen Kerns eingreift. Die Constitution des Toluylenroths von Witt, resp. seiner Leukoverbindung wäre alsdann durch folgendes Schema auszudrücken:

NH CH_3

$(CH_3)_2N$ NH_2."

NH

R. Nietzki[1]) bemerkt hierauf zu den Publicationen von Bernthsen und Andresen, dass die von denselben für das Phenosafranin aufgestellten Formeln nicht allen Thatsachen Rechnung trügen.

Nach der Formel I (Andresen, Bernthsen) sei die Bildung einer Tetrazoverbindung aus dem Phenosafranin nicht zu erklären. Ferner sind nach dieser Formel zwar zwei isomere Diäthylsafranine:

IA.		IB.
$(C_2H_5)_2N-C_6H_3$		$H_2N.C_6H_3$
C_6H_5N N	und	C_6H_5N N
$HCl.HN-C_6H_3$		$Cl(C_2H_5)_2NC_6H_3$

[1]) Ber. (1886) 19, 3017.

möglich; von diesen sollte sich jedoch nur das eine (I B.) diazotiren lassen. Jedoch liefern beide leicht schön blaue, zweisäurige Diazoverbindungen.

Gegen die Formel II (Bernthsen) macht Nietzki geltend, dass nach derselben nicht zwei isomere Diäthylsafranine (s. o.) oder zwei isomere Monoäthylsafranine existiren könnten. Auch habe er zwei Dimethylsafranine hergestellt, welche einen charakteristischen Unterschied im Krystallhabitus[1]) und in der Löslichkeit zeigten.

Schliesslich scheint es ihm nicht erwiesen, dass bei der Safraninbildung das zweite Monamin nur mit dem Stickstoff in den Diamidodiphenylaminrest eingreift. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, schlägt er vor, zu untersuchen, ob Monamine mit besetzten Orthostellen, z. B. das Mesidin und das Xylidin: $\overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NH_2} . \overset{3}{CH_3}$, bei der Oxydation mit Diamidodiphenylamin Safranin zu bilden im Stande sind.

Auch O. N. Witt[2]) sprach sein Bedenken gegen die Formeln I und II aus, indem er sich wesentlich auf dieselben Thatsachen, wie Nietzki, stützte. Gleich Bernthsen hält er das Phenosafranin für ein Diamidophenazoniumchlorid, giebt demselben eine asymmetrische Formel und erklärt sich die Bildung desselben (resp. dessen Leukoverbindung) folgendermaassen:

NH_2 — H, H, H, H (Benzolring) — N — H, H, H, H (Benzolring) — NH_2 + $\boxed{HH}$ + $\boxed{HH}$ + NH — H, H, H, H, H (Benzolring) — 2 H_2 = NH_2 — H, H, H (Benzolring) — N, NH — H, H, H, H, H, H, H, H — NH_2

(Leukosafranin)

Seine asymmetrische Formel für das salzsaure Phenosafranin stellt er der symmetrischen Formel von Bernthsen gegenüber:

---

[1]) Ber. (1886) 19, 3164. — [2]) Ber. (1886) 19, 3121.

(Formel von Witt) (Formel von Bernthsen)

Witt nahm demgemäss an, dass, entgegen der Anschauung von Andresen und Bernthsen, das zu dem Indamin hinzutretende zweite Monamin nicht allein mit dem Stickstoffatom, sondern auch mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns in Bindung tritt, und zwar mit demjenigen, welches sich in Orthostellung zu dem mit der Amidogruppe des primären Monamins verbundenen Kohlenstoffatom befindet.

Diese Anschauung musste sich aber nach Witt experimentell auf die von Nietzki vorgeschlagene Weise (s. o.) prüfen lassen. R. Nietzki[1]) hat darauf zur Bestätigung der von Witt aufgestellten und von ihm acceptirten Safraninformel die sechs isomeren, ihrer Constitution nach genau bekannten Xylidine, ferner das Mesidin, das feste Cumidin und das Isocumidin auf die Safraninbildung geprüft und die genannten Substanzen mit Diamidodiphenylamin zusammen oxydirt.

Die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende. Es lieferten:

	NH_2	CH_3	CH_3	CH_3	
I	1	3	4		Safranin
II	1	2	3		Spuren Safranin
III	1	2	4		Safranin
IV	1	2	6		kein Safranin
V	1	2	5		kein Safranin
VI	1	2	5		kein Safranin
VII	1	2	4	5	Safranin
VIII	1	2	4	6	kein Safranin
IX	1	2	4	5	kein Safranin

[1]) Ber. (1886) 19. 3165.

Ganz richtig bemerkt hierzu R. Nietzki, dass sich aus seinen Versuchen ein bestimmtes Gesetz nicht ableiten lässt.

Auch A. Bernthsen[1]) ist dieser Ansicht. Da ihm jedoch die Verschiedenheit der zwei von Nietzki hergestellten Dimethylsafranine (s. o.) durch die Untersuchungen derselben von O. Lehmann (Beobachtung der Art des Krystallisirens unter dem Mikroskop) erwiesen zu sein scheint, so nimmt er jetzt auch mit O. N. Witt und R. Nietzki für das Phenosafranin die unsymmetrische Formel:

$$\begin{array}{l} NH_2-C_6H_3\langle \overset{N}{\underset{N}{|}} \rangle C_6H_4 \\ NH_2-C_6H_4 \diagup \quad\quad Cl \end{array}$$

oder — wie er hinzufügt — die im Sinne der Formel I (s. S. 327) vorgenommene Umformung an. Eine solche Umformung aber wäre folgende:

$$\begin{array}{l} \ulcorner\text{-----------------}\urcorner \\ NH_2Cl.C_6H_3\langle \overset{N}{\underset{N}{}} \rangle C_6H_4. \\ NH_2C_6H_4 \diagup \end{array}$$

O. N. Witt[2]) wies hierauf den Zusammenhang zwischen Eurhodinen (Amidoazinen) und Safraninen (Amidoderivaten von Azoniumbasen) experimentell nach. Seine Methode besteht in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seinen Homologen auf primäre und secundäre Amine mit besetztem Parapunkt. Von letzteren ist das β-Naphtylamin besonders geeignet. Lässt man auf dasselbe Nitrosodimethylanilin einwirken, so entsteht Dimethylphenylnaphteurhodin (Dimethylamidonaphtophenazin) nach folgender Bildungsgleichung:

$$3\ C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NO \end{cases} + 2\ H_2N-C_{10}H_7$$

---

[1]) Ber. (1887) 20, 179. — [2]) Ibid. (1888) 21, 719.

$N(CH_3)_2$

$N(CH_3)_2$

$= 3\,H_2O +$ [Benzolring] $+ 2$ [Ringformel mit N, N]

NH_2

Ersetzt man in dem Reactionsgemisch das β-Naphtylamin durch entsprechende Mengen der von demselben sich ableitenden secundären Basen, so entstehen die zugehörigen Azoniumbasen oder Safranine:

$N(CH_3)_2$ NHR

3 [Benzolring] + 2 [Naphtalinring]

NO

N $(CH_3)_2$

$N(CH_3)_2$

$= 3\,H_2O +$ [Benzolring] $+ 2$ [Ringformel mit N, R—N, Cl]

NH_2

Ganz analoge Resultate erhielten R. Nietzki und R. Otto[1]) bei der Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin, resp. auf Phenyl-β-naphtylamin.

Weitere Untersuchungen über Safranin lieferten Kehrmann und Messinger[2]), Kehrmann[3]), Jaubert[4]), Nietzki[5]), O. Fischer und Hepp[6]) und O. Fischer[7]); aus denselben ergeben sich die unten folgenden Constitutionsformeln.

---

[1]) Ber. (1888) 21. 1594. — [2]) Ibid. (1891) 24. 584. 2167. — [3]) Ibid. (1894) 27. 3349; (1895) 28. 1709. — [4]) Ibid. (1895) 28. 270. 508. 1581; (1896) 29. 414. — [5]) Ibid. (1895) 28. 1354; (1896) 29. 1442. — [6]) Ibid. (1893) 26. 1195. 1655; (1895) 28. 2283; (1896) 29. 361; Ann. (1895) 286. 211. — [7]) Ber. (1896) 29. 1870.

Safranin:

N

H_3C — CH_3

— NH_2

HN N

HCl C_6H_5

oder

H_3C N

— CH_3

— NH_2

H_2N N — Cl

C_6H_5

das Safranin des Handels genannt: Safranin, Safranin conc. [M], Safranin G extra [C], Safranin AG extra [K], Safranin T [B], Safranin extra G [A], Safranin G 000 [J] ist verschieden, je nach dem angewandten Ausgangsmaterial. Im Allgemeinen benutzt man dafür ein sehr orthotoluidinreiches Oel (z. B. die Echappés der Fuchsinbereitung) oder man geht gewöhnlich von nahezu reinem o-Toluidin aus und führt dasselbe zunächst mit salpetriger Säure in Amidoazotoluol über. Letzteres wird mit Salzsäure und Eisen oder Zinkstaub reducirt, wobei Toluylendiamin: $C_6H_3 \begin{cases} [1] NH_2 \\ [3] CH_3 \\ [4] NH_2 \end{cases}$, und o-Toluidin gebildet wird. Das erhaltene Reductionsproduct wird sodann mit Kreide neutralisirt [1]) und mit einer Lösung von Kaliumdichromat und mit Anilin oder o-Toluidin versetzt. Man lässt circa 24 Stunden stehen und erhitzt dann das zuerst blaugrüne, später roth aussehende Gemisch unter Umrühren zum Kochen, filtrirt und fällt den Farbstoff aus dem Filtrat mit Kochsalz aus.

Der Farbstoff bildet ein rothbraunes, in Wasser mit rother Farbe lösliches Pulver. In Alkohol liefert er eine rothe, gelbroth fluorescirende Lösung. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung einen braunrothen Niederschlag hervor. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Farbstoff mit grüner Farbe aufgenommen, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Roth übergeht. Umgekehrt verwandelt sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder besser noch von concentrirter Schwefelsäure zu den Lösungen des Farbstoffs die rothbraune Farbe der Flüssigkeit in eine schön

---

1) Durch Oxydation einer sauren Lösung von Toluylendiamin würde Toluylenblau entstehen.

violette, die mit der Vermehrung der Säure tiefblau wird, um alsdann in Dunkelgrün und schliesslich in Lichtgrün überzugehen.

Landauer untersuchte die Absorptionsspectren dieser verschieden gefärbten Lösungen und fand, dass jede derselben ein verschiedenes Spectrum besitzt.

Salze des Safranins.

Das salzsaure Safranin: $C_{21}H_{20}N_4 . HCl$, ist ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und concentrirten Salzlösungen und bildet aus der wässerigen, mit Salzsäure versetzten Lösung feine, röthliche Krystalle. Seine alkoholische Lösung besitzt, wie auch die wässerige, eine intensiv rothgelbe Farbe und zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz, welche etwas an die des Magdalaroths erinnert. Es bildet den Hauptbestandtheil des als braunrothes Pulver oder Paste in den Handel kommenden Farbstoffs. Zur Prüfung desselben wird eine Aschebestimmung gemacht und Probefärbung vorgenommen. Das Platindoppelsalz bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Das salpetersaure Safranin löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt in rothbraunen Nadeln. Das Pikrat bildet braunrothe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Nadeln. Das schwefelsaure Safranin ist in Wasser ziemlich löslich.

Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle bläulichroth. Seine Bedeutung als Farbstoff hat durch ähnlich färbende substantive Baumwollfarbstoffe sehr nachgelassen. Als Ausgangsmaterial für Indoïnblau hat er jedoch jetzt grosse Verwendung gefunden.

Fuchsia [J]:

N

NH_2

N　　N

Cl　$(CH_3)_2$　　C_6H_5

entsteht nach R. Bindschedler[1]) durch Oxydation eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin (1 Mol.) und 2 Mol. Anilin.

Der Farbstoff, welcher auch unter den Namen Methylenviolett RRA und 3RA [M] in den Handel kommt, färbt tannirte Baumwolle rothviolett. Seine alkoholische Lösung fluorescirt.

Bei Ersatz des Anilins durch o-Toluidin oder p-Toluidin entsteht der Farbstoff Clematin [G] oder Safranin MN [B].

Wird ein Gemenge von p-Amidodiäthylanilin, Diäthylanilin und Anilin oxydirt, so entsteht das von Nietzki erfundene Amethystviolett [K].

---

[1]) Ber. (1880) **13**, 208; (1883) **16**, 869.

Lässt man salzsaures Nitrosodimethylanilin auf ein Gemenge von p-Xylidin und m-Xylidin einwirken, so wird der Farbstoff Giroflé [DH] erhalten, welcher auch die Namen Tannin Heliotrop [C] oder Heliotrop B und 2 B [K] führt.

Mauveïn: (Strukturformel mit H_3C, N, CH_3; N, NH_2; H, Cl, C_6H_5; N, $C_6H_4.CH_3$)

Der auch als Rosolan [P] oder Chromviolett, früher auch als Malvenfarbe, Mauvedye, Anilinpurpur, Indisin, Anileïn, Violeïn, Anilinviolett, Perkin's Violett, Phenamin, Phenameïn, Purpurin, Tyralin oder Lydin in den Handel kommende Farbstoff ist von grossem historischem Interesse, weil er der erste künstliche Anilinfarbstoff war, welcher fabricirt wurde und dessen Einführung den Anstoss zu der Theerfarbenindustrie gab. Heute wird der Farbstoff nur in sehr beschränktem Maassstabe hergestellt.

Dass Anilin mit einigen Reagentien charakteristische, violette oder blaue Farbenreactionen zeigt, wurde bereits 1834 von Runge[1]) beobachtet, welcher das Anilin als Kyanol bezeichnet hatte, weil es mit Chlorkalk eine tief purpurviolette (κυάνεος) Färbung annimmt. Fritzsche[2]) erhielt aus Anilin mit Chromsäure dunkelgrüne, oder schwarzblaue Niederschläge.

Diese Farbenerscheinungen benutzte man als Reagens auf Anilin.

Im Jahre 1856 versuchte W. H. Perkin[3]), durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Allyl-toluidin Chinin darzustellen:

$$[2\,C_6H_4(CH_3)NH.C_3H_5 + O_3 = C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O],$$

erhielt jedoch nur einen schmutzig rothbraunen Niederschlag. Auch als Perkin diese Reaction bei dem einfacher zusammengesetzten Anilin studirte und Anilinsulfat mit Kaliumdichromat zusammenbrachte, erhielt er einen wenig versprechenden schwarzen Niederschlag, dessen nähere Untersuchung jedoch zu der Entdeckung eines

---

[1]) Pogg. Ann. (1834) 31, 65, 513; vergl. R. Schmitt, J. pr. Ch. (1878) N. F. 18, 195. — [2]) J. pr. Ch. (1840) 20, 453; vergl. Beissenhirtz, Ann. (1853) 87, 376; Chem. Centralbl. 1854, S. 751. — [3]) Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 709; Ann. (1864) 131, 201; J. pr. Ch. (1869) 107, 61; Jahresb. 1879, S. 1106; Roscoe und Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie II, 986.

violetten Farbstoffes, des ersten Anilinfarbstoffes, führte. Perkin patentirte die Herstellung in England (26. August 1856) und stellte den Farbstoff, welcher zu verhältnissmässig sehr hohen Preisen in den Handel gebracht wurde, im Grossen dar.

Die Entdeckung Perkin's rief eine grosse Reihe von Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Oxydation des Anilins hervor.

Perkin bediente sich zur Darstellung des violetten Farbstoffs (Indisin, Anilinviolett, Anilinpurpur, Phenamin, Mauvedye, Malvenfarbe, Mauveïn, Perkin's Violett genannt), wie schon oben erwähnt, der Chromsäure. Willm[1]) bezeichnete das mit Steinkohlennaptha und verdünntem Alkohol gereinigte Violett als Anileïn. Beale und Kirkham[2]) (engl. Pat. vom 13. Mai 1859) wendeten Chlorkalk an, ebenso Scheurer-Kestner[3]) (Phenamein) und Depouilly und Lauth[4]) (franz. Pat. vom 27. Juni 1860). Williams[5]) (engl. Pat. vom 30. April 1859) bediente sich des Kaliumpermanganats. Kay[6]) (engl. Pat. vom 7. Mai 1859) benutzte Braunstein als Oxydationsmittel und benannte den Farbstoff Harmalin. Price[7]) bediente sich zur Bereitung seines Violins des Bleisuperoxyds (engl. Pat. vom 25. Mai 1859), bei Anwendung anderer Gewichtsverhältnisse entsteht mit demselben Reagens Purpurin oder Roseïn. Dale und Caro[8]) (engl. Pat. vom 26. Mai 1860) erhitzten ein neutrales Anilinsalz mit Kupferchlorid. Der Tyralin genannte Farbstoff entsteht nach Stark[9]) (engl. Pat. vom 8. Febr. 1861) bei der Oxydation von Anilin mit rothem Blutlaugensalz. Dasselbe Oxydationsmittel gebrauchte Guyot[10]) zu der Bereitung des Lydins.

Darstellung. Von den oben angeführten Oxydationsmitteln bediente man sich zu der Darstellung des Mauveïns vorzugsweise der Chromsäure.

Nach Perkin versetzt man eine kalte wässerige Lösung von schwefelsaurem toluidinhaltigem Anilin mit einer Lösung von so viel Kaliumdichromat, dass das Kali des letzteren Salzes mit der Schwefelsäure des ersteren neutrales schwefelsaures Kali bilden kann und überlässt das Gemenge ca. 10 bis 12 Stunden sich selbst. Es bildet sich während dieser Zeit ein schwarzer Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und wiederholt mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt wird, um beigemengte Harze zu entfernen. Aus dem Rückstand wird das Mauveïn durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol oder Holzgeist ausgezogen. Die Ausbeute beträgt 4 bis 5 Proc.

Scheurer-Kestner empfiehlt folgende Verhältnisse: 10 Thle. Anilin, eine concentrirte Lösung von 8 bis 10 Thln. Kaliumdichromat und 5 Thln.

---

1) Chem. Centralbl. 1861, S. 69. — 2) Ibid. 1860, S. 159. — 3) Ibid. 1861, S. 247; J. pr. Ch. (1861) **83**, 226. — 4) Dingl. (1861) **159**, 451. — 5) Chem. Centralbl. 1860, S. 359. — 6) Ibid. 1860, S. 160. — 7) Ibid. 1860, S. 283. — 8) Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 156. — 9) Chem. Centralbl. 1862, S. [illegible]; Wagner's Jahresb. f. 1862, S. 563. — 10) Wagner's Jahresb. f. 1869, S. 573.

Schwefelsäure vom specif. Gew. 1.84. Zum Ausziehen des von Harz durch Kohlenwasserstoff befreiten Rohproductes ist an Stelle des Holzgeistes oder Aethylalkohols auch verdünnte Essigsäure vorgeschlagen worden.

Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens, wie es in der Fabrik von Müller und Co. in Basel ausgeführt wurde, lieferte A. Schlumberger[1]).

Der Farbstoff wird in Form seines schwefelsauren Salzes als rothviolette Paste in den Handel gebracht. Die freie Base (Mauveïn), aus der wässerigen Lösung des Farbstoffs mit Kalilauge gefällt, bildet ein krystallinisches, fast schwarzes, glitzerndes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol ist und von Alkohol mit violetter Farbe gelöst wird. Es ist eine starke einsäurige Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und krystallisirbare Salze bildet. Beim Kochen mit Anilin geht es in einen blauen, nicht näher untersuchten Farbstoff über. Jodäthyl verwandelt das Acetat des Mauveïns in das früher im Grossen hergestellte und als Dahlia in den Handel gebrachte Aethylmauveïn, dessen Nüance zwischen Mauveïn und Rosanilin liegt, und welches so echt wie Mauve ist. Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd und Essigsäure oder Braunstein und Schwefelsäure) verwandeln das Mauveïn in Parasafranin: $C_{20}H_{18}N_4$, resp. $C_{20}H_{19}N_4Cl$. Von den Salzen des Mauveïns bildet das Sulfat: $(C_{27}H_{25}N_4)_2SO_4$, den eigentlichen Farbstoff. Derselbe ist schwer in kaltem, leichter in heissem oder angesäuertem Wasser löslich. Salzsäure ruft in der wässerigen Lösung keine Farbenänderung hervor. Auf Zusatz von Natronlauge zu der wässerigen Lösung entsteht ein blauvioletter Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit olivengrüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser erst grün, dann blau, schliesslich rothviolett wird. Der Farbstoff färbt Seide röthlichviolett. Er wird heute nur in sehr beschränktem Maassstabe hergestellt und findet nur noch Anwendung zum Weissnüanciren von Seide im Strang und zur Herstellung eines bläulichrothen Farblackes zum Färben von englischen Briefmarken.

Das salzsaure Mauveïn: $C_{27}H_{24}N_4HCl$, bildet kleine, grün metallisch glänzende Prismen und liefert gut krystallisirende Platin- und Golddoppelsalze. Das Bromhydrat und Jodhydrat verhalten sich dem Chlorhydrat ähnlich, sind aber weniger löslich. Auch das Acetat und Carbonat sind krystallisirbar.

Neben Mauveïn befindet sich in dem technischen Mauvanilin noch ein dem Mauveïn sehr ähnlicher Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_4$, welchen Perkin[2]) Pseudomauveïn nennt. Er ist löslicher in Alkohol als das Mauveïn, liefert auch löslichere Salze und ist ebenfalls eine starke

---

[1]) Dingl. (1862) 164, 206. — [2]) Jahresb. 1876, S. 1166.

Base, welche sich mit Kohlensäure verbindet. Er färbt Seide ähnlich dem Mauveïn. Bei der Oxydation geht er in eine dem Parasafranin entsprechende Substanz über.

Indazin M [C].

Der 1888 von Weinberg erfundene Farbstoff wird durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Diphenyl-m-phenylendiamin nach D. R.-P. Nr. 47549 dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 47549.

I. 26 kg Diphenyl-m-phenylendiamin: $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, werden in 100 kg Alkohol vertheilt und 55 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzugegeben. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction eingeleitet. Sobald kein unangegriffener Nitrosokörper mehr vorhanden ist, wird der Alkohol abgedampft. Der bronzeglänzende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und der Farbstoff aus der filtrirten, wässerigen Lösung mit Kochsalz oder Chlorzink ausgefällt. Der Farbstoff löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe auf, damit erzeugte Färbungen sind von grosser Licht- und Luftbeständigkeit, auch zeigen sie grosse Echtheit gegen den Einfluss von Alkalien und Säuren.

II. 28 kg Ditolyl-m-phenylendiamin: $C_6H_4(NHC_6H_4.CH_3)_2$, werden in 90 kg Eisessig gelöst und allmählich 50 kg salzsaures p-Nitrosomethylanilin: $NOC_6H_4NH(CH_3)$, unter gelindem Erwärmen eingetragen. Nach vollendeter Farbstoffbildung wird mit Wasser verdünnt und der Farbstoff ausgefällt. Er gleicht im Wesentlichen dem oben beschriebenen.

Werden die angegebenen Mengenverhältnisse in der Weise abgeändert, dass das Quantum der Nitrosokörper verringert wird (z. B. auf 26 kg Diphenylmetaphenylendiamin nur 28 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin), so entstehen Farbstoffe von etwas rötherer Nüance.

Das Handelsproduct ist kein einheitlicher Farbstoff, sondern enthält ausser dem salzsauren Salz der Base:

N

$(CH_3)_2N$

N N

C_6H_5 C_6H_5

noch das Einwirkungsproduct von 2 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 1 Mol. Diphenyl-m-phenylendiamin und Zersetzungsproducte des Nitrosodimethylanilins.

Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle waschecht blauviolett.

Magdalaroth [DH].

Der auch als Naphtalinroth, Naphtalinrosa, Naphtalinscharlach, Sudanroth oder Rosanaphtylamin bekannte Farbstoff

wurde 1867 von Schiendl[1]) in Wien entdeckt und von Durand[2]) und Clavel in Basel, Scheurer-Kestner[3]) in Thann und Brooke, Simpson und Spiller in London zuerst im Grossen dargestellt.

Von A. W. Hofmann[4]) und Paul Julius[5]) wurde er wissenschaftlich untersucht.

Der Farbstoff wird[6]) durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit α-Naphtylamin (auch in Gegenwart von Eisessig) dargestellt. Die Ausbeute ist wegen der dabei entstehenden Nebenproducte nur klein. Rationeller verfährt O. N. Witt im D. R.-P. Nr. 40868, indem er salzsaures Naphtylendiamin, α-Naphtylamin und Amidoazonaphtalin zusammen verschmilzt.

Der Farbstoff ist ein Gemisch, welches aus den salzsauren Salzen der beiden Basen:

HN ... N ... N — $C_{10}H_7$ und HN ... N ... NH_2, N — $C_{10}H_7$

besteht.

Das Magdalaroth bildet ein schwarzbraunes, krystallinisches Pulver, welches in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung zeigt eine sehr charakteristische rothe Fluorescenz. Wird die alkoholische Lösung des Farbstoffs mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht eine farblose Lösung, welche sich an der Luft wieder roth färbt. Beim Behandeln des Naphtalinroths mit Natronlauge oder Ammoniak wird die Base nicht in Freiheit gesetzt. Erst durch längeres Digeriren mit Silberoxyd wird die Salzsäure abgespalten. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit grauvioletter Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violettrother Niederschlag ab. Jodmethyl oder Jodäthyl verwandeln das Naphtalinroth in gut krystallisirende, nicht näher untersuchte Farbstoffe. Platinchlorid erzeugt ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung

$$(C_{30}H_{21}N_4 . HCl)_2PtCl_4.$$

---

[1]) Dingl. (1869) 192, 563. — [2]) Ibid. (1869) 192, 514. — [3]) Ballo, Das Naphtalin S. 51. — [4]) Ber. (1869) 2, 374, 412. — [5]) Ber. (1886) 19, 1365. — [6]) Ch. Girard, Wagner's Jahresb. 1874, S. 875; Wurtz, Progrès de l'industrie des matières colorantes p. 167.

Das Naphtalinroth dient zum Färben von Seide. Es wird ausschliesslich für helle Töne angewendet, da es in den dunkleren Tönen allen Glanz verliert. Seine Prüfung geschieht durch Probefärben. Seit der Entdeckung des Eosins wird es nur noch in geringem Maasse dargestellt.

e) Indulingruppe.

Mit dem Namen Indulin, Echtblau, Nigrosin, Bengalin, Indigo artificiel, Bleu-Noir, Gris-Coupier, Coupier's Blau etc. werden eine Anzahl von blauen, violetten, grauen und schwarzen Farbstoffen bezeichnet, welche als Ersatzmittel für Indigo und Indigocarmin und der gerbstoffhaltigen Färbematerialien in den Handel kommen und in der Färberei, Druckerei, Tinten- und Lackfabrikation ausgedehnte Anwendung finden.

Die spritlöslichen Induline etc. sind die Chlorhydrate oder Sulfate der in jenen Farbstoffen enthaltenen Basen, die wasserlöslichen Induline etc. sind die Alkalisalze der aus den spritlöslichen Farbstoffen dargestellten Sulfosäuren.

Im Allgemeinen wurden von H. Caro[1]) die durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin, salzsaurem Anilin und Azoverbindungen darstellbaren Farbstoffe als Induline bezeichnet. Nigrosine nennt man heute gewöhnlich die aus Nitrobenzol oder Nitrophenol erhaltenen Farbstoffe.

Dagegen nannte J. Wolff[2]) diejenigen Farbstoffe Induline, welche er seit 1865 durch Erhitzen von Anilin mit Violanilin, resp. Fuchsinrückständen erhielt. Derselbe bezeichnete als Nigrosine die durch Erhitzen von rohem Anilin mit Zinnchlorid oder Nitrobenzol gebildeten grauen und schwarzen Farbstoffe.

Induline aus Amidoazobenzol.

Das erste Indulin wurde 1863 von John Dale und H. Caro[3]) durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Natriumnitrit hergestellt. Nach der Patentschrift von Dale und Caro wird eine Mischung von 1 Thl. Natriumnitrit mit 9 bis 10 Thln. Anilin durch allmählichen Zusatz von concentrirter Salzsäure neutralisirt und dann bis zur Entwickelung der blauen Farbe auf 100 bis 120° erhitzt. Der so erhaltene Farbstoff wurde 1864 von Roberts Dale und Co. unter dem Namen Indulin in den Handel gebracht.

Die Bildung des Farbstoffs nach diesem Verfahren erfolgt

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 3. 785. — [2]) Ind. (187[illegible]) 2. 29[illegible]. 319. — [3]) Dale und Caro. Engl. Pat. Nr. [illegible]07, 1863.

durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf das aus salzsaurem Anilin und salpetrigsaurem Natron gebildete Amidoazobenzol. Diese Reaction wurde genauer von Martius und Griess[1]) und später von A. W. Hofmann und Geyger[2]) studirt. Nach den Untersuchungen derselben entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von gleichen Mengen Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin mit der doppelten Menge Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 160° unter Austritt von Ammoniak das blauviolett gefärbte salzsaure Salz einer Base $C_{18}H_{15}N_3$ (Azodiphenylblau), welche als das einfachste Indulin zu betrachten ist. Der Farbstoff (Chlorhydrat) ist unlöslich in Wasser, löslich mit violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Umkrystallisiren und Trocknen verliert er Salzsäure. Auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten alkoholischen Lösung des Farbstoffs wird die Base ausgeschieden. Dieselbe bildet ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver. Beim Erhitzen auf 215° geht das salzsaure Azodiphenylblau nach v. Dechend und Wichelhaus[3]) unter Austritt von Ammoniak in Triphenyldiamin, $C_{18}H_{12}N_2$, über.

Das Azodiphenylblau wird im Grossen durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Amidoazobenzol in einer Lösung von Anilin dargestellt. Dabei entsteht ein Gemenge von Farbstoffen, welches ausser dem rothvioletten Azodiphenylblau noch blauere Farbstoffe (Phenylderivate) enthält.

Die hierbei eintretende Reaction wurde von O. N. Witt und E. Thomas[4]) näher studirt. Dieselben haben nachgewiesen, dass beim Erwärmen von Anilin, salzsaurem Anilin und Amidoazobenzol auf ca. 100° zunächst das von Kimich[5]) entdeckte Azophenin (Dianilidochinondianilid):

$$N.C_6H_5$$
$$C_6H_5.HN-\langle C_6H_2 \rangle-NH.C_6H_5$$
$$N.C_6H_5$$

auftritt, welches beim weiteren Erhitzen auf 130° in das Indulin B (Azodiphenylblau) und Indulin 3 B: $C_{30}H_{23}N_5 . HCl$, übergeht. Letzteres bildet aus Anilin oder alkoholischer Salzsäure

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 186. — [2]) Ber. (1872) 5, 472. — [3]) Ibid. (1875) S. 1615. — [4]) Chem. soc. (1884) 1, 112; Ber. (1883) 16, 1102. — [5]) Ber. (1875) S. 1026.

krystallisirt, glänzende, braune Blättchen. Die beiden Farbstoffe lassen sich durch Alkohol trennen, welcher das Indulin B leicht löst.

Unter gewissen Bedingungen, welche Thomas und Witt in ihrem erloschenen Patent Nr. 17340 anführen, entsteht ein viel blaueres Indulin, das Indulin 6 B.

Nach den eingehenden Untersuchungen, welche O. Fischer und Hepp[1]) über die Bildung und Constitution der bei der Indulinschmelze entstehenden Körper angestellt haben, ergiebt sich, dass dabei im Wesentlichen die Induline $C_{30}H_{24}N_5Cl$, $C_{36}H_{28}N_5Cl$ und $C_{42}H_{33}N_6Cl$ erhalten werden. Der Base des Indulins, $C_{30}H_{24}N_5Cl$, wird die Constitution

```
C6H5.NH\       /N\
        |     |   |
        |     |   |—NH2
C6H5.N//  \  /  N  \ /
                |
               C6H5
```

ertheilt.

Darstellung. Das Indulin, welches man durch Einwirkung von Amidoazobenzol auf salzsaures Anilin erhält, ist stets ein Gemenge von rothem Indulin mit blauen Indulinen. Letztere entstehen bei einem grossen Ueberschuss von Anilin und längerer Dauer der Schmelze. Als Beispiel sei folgendes Verfahren[2]) hier angeführt:

250 kg Anilin (Blauöl) werden mit 24 kg Salzsäure von 35 Proc. gemischt. In diese Mischung lässt man eine Lösung von 14.4 kg Natriumnitrit einlaufen, überlässt dann die Masse längere Zeit sich selbst und erhitzt dann mit Dampf auf 40 bis 50°, um die Umlagerung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol zu vollenden. Das Reactionsproduct wird hierauf in einem Fuchsinschmelzkessel mit 60 kg trockenem Anilinsalz versetzt und in der Weise erhitzt, dass gegen das Ende der circa vier Stunden dauernden Reaction die Temperatur der Schmelze 175 bis 180° beträgt. Das so erhaltene Indulin lässt sich sehr leicht sulfuriren. Sowohl das spritlösliche wie das wasserlösliche Product zeigen reinen Blaustich.

Echtblau, spritlöslich.

Das durch Verschmelzen von salzsaurem Anilin mit Amidoazobenzol erhaltene spritlösliche Indulin, dessen Nüance je nach den Bedingungen mehr röthlich (Echtblau R spritlöslich) oder bläulich (Echtblau B spritlöslich) ist, bildet ein blauschwarzes, in Wasser unlösliches Pulver. In Alkohol ist es mit blauvioletter

---

[1]) Ann. (1890) **256**, 243; (1891) **262**, 237; (1891) **266**, 256; (1893) **272**, 306; (1895) **286**, 187: Ber. (1887) **20**, 2479; (1888) **21**, 676, 2617; (1890) **23**, 838; (1892) **25**, 2731; (1893) **26**, 1655; (1895) **28**, 2289; (1896) **29**, 361. —
[2]) Privatmittheilung von Herrn Weber.

Farbe löslich. Salzsäure färbt die alkoholische Lösung fast rein blau. Natronlauge ruft in der alkoholischen Lösung eine schmutzigrothe Färbung und einen Niederschlag hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein violettblauer Niederschlag aus.

Anwendung. Der grösste Theil des hergestellten Echtblaus spritlöslich dient zur Herstellung der entsprechenden wasserlöslichen Farbstoffe. Jedoch wird auch viel spritlösliches Indulin in Lösung von Aethylweinsäure, Lävulinsäure, Acetinen etc. für Blaudruck auf Baumwolle verwendet. Die so bereiteten blauen Pasten kommen als Druckblau [A], Acetinblau [B], Lävulinblau [M], Indigen D, F [By] etc. in den Handel. Die Anwendung von Methyl- und Aethylweinsäure wurde von Brandt und Cosmanos empfohlen. Die Wirkung derselben beruht darauf, dass der Weinsäureäther bei dem Dämpfen der aufgedruckten Farbe in den betreffenden Alkohol und Weinsäure zerfällt, wobei der Alkohol das Indulin löst und sodann verdampft. Das Indulin wird auf der Faser sehr gut fixirt. Leider hat das Verfahren den Uebelstand, dass die Weinsäure das Gewebe stark angreift. Die Anwendung der Lävulinsäure für Druckblau liessen sich die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. R.-P. Nr. 34515), den Glycerinäther die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R.-P. Nr. 37064) patentiren.

Echtblau.

Durch Behandlung der rothen und blauen Marken des Indulins aus Amidoazobenzol mit Schwefelsäure werden Sulfosäuren dargestellt, deren Natronsalze unter den Marken Echtblau R, Echtblau B, Echtblau grünlich, Indulin etc. in den Handel kommen.

Auch nach der Anzahl der eingetretenen Sulfogruppen werden verschiedene Marken von Echtblau unterschieden.

Die Farbstoffe bilden meist bronzeglänzende, in Wasser mit blauvioletter Farbe lösliche Pulver. Alkohol löst sie mit blauer Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung wird die letztere blauer. Natronlauge verursacht in der wässerigen Lösung eine braunviolette Fällung. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird eine violette Lösung erhalten.

Anwendung. Zum Färben wird der Farbstoff zunächst in circa 100 Thln. kochendem Wasser aufgelöst. Seide wird in einem mit Schwefelsäure gebrochenen Sudseifenbade gefärbt; man beginnt

bei circa 35° und erhitzt bis zum Sieden. Schliesslich schönt man mit Schwefelsäure. Baumwolle wird mit Tanninlösung oder für dunkle Farben mit Gallusabkochung gebeizt, dann in einem zweiten Bade mit Brechweinsteinlösung behandelt und endlich in das kochende Färbebad gebracht, welches 15 bis 20 Proc. Alaun und wenig Schwefelsäure enthält. Um grüne Töne zu erhalten, nimmt man Weinsteinsäure statt der Schwefelsäure. Wolle wird gewöhnlich vor dem Färben mit einer schwachen Lösung von Chlorkalk behandelt und sodann mit verdünnter Salzsäure ausgespült.

Die niederen Sufurirungsstufen des Echtblaues können wie Alkaliblau gefärbt werden.

Die höheren Sulfurirungsstufen werden auf Wolle mit Glaubersalz und Schwefelsäure, resp. saurem schwefelsaurem Natron (Weinsteinpräparat) gefärbt. Um mit Echtblau Tuche schwarzblau zu färben, werden dieselben mit Chromkali, Glaubersalz, etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Echtblau eine Stunde gesotten, dann durch Wasser gezogen und mit Blausalz ausgefärbt.

Nigrosine aus Nitrobenzol.

Während durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin, Toluidin, Nitrobenzol und Nitrotoluol in Gegenwart von Eisen und Salzsäure Fuchsin gebildet wird (Nitrobenzolverfahren), entstehen unter sonst gleichen Bedingungen aus Anilin und reinem Nitrobenzol Nigrosine. Dieses Verfahren wurde zuerst von Städeler[1]) untersucht. Erhitzt man nach demselben eine Mischung von 2 Aeq. salzsaurem Anilin und 1 Aeq. Nitrobenzol, so tritt schon bei 150° violette Färbung ein, und bei zunehmender Temperatur wird die Farbe immer tiefer, zuletzt blau. Hat man nur auf 180°, wenn auch mehrere Stunden, erhitzt, so enthält die blaue Masse noch viel unzersetztes Nitrobenzol, während, wenn die Mischung einige Stunden auf 230° erhitzt wurde, die fast schwarze, zusammenhängende Masse kein Nitrobenzol, dagegen freies Anilin enthält. Beim Auskochen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure bleibt der Farbstoff als eine dunkle, pulverförmige, zum grössten Theil in Alkohol lösliche Masse zurück.

v. Dechend und Wichelhaus[2]) untersuchten die nach dem Städeler'schen Verfahren entstehenden Substanzen genauer und beobachteten dabei Folgendes. Lässt man Nitrobenzol auf salz-

---

[1]) Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich (Juli 1865) in der Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Bd. 10; J. pr. Ch. (1865) 96, 65. — [2]) Ber. (1875) 8, 1609.

saures Anilin bei 210° in zugeschmolzenen Röhren oder in offenen eisernen Gefässen bei 160 bis 170° oder in geschlossenen, eisernen Gefässen unter Zusatz von wenig Eisenchlorid auf einander einwirken, so entsteht unter Austritt von Wasser eine Base von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin hergestellten Azodiphenylblaus: $C_{18}H_{15}N_3$ (?).

Dasselbe entstand auch durch Erhitzen von Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohr auf 230°.

Wird das salzsaure Azodiphenylblau auf 215° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Triphenylendiamin: $C_{18}H_{12}N_2$.

Letzteres bildet sich auch direct, wenn man das Gemenge von 1 Aeq. Nitrobenzol und 2 Aeq. salzsaurem Anilin sechs Stunden im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt.

Triphenylendiamin wird auch erhalten, wenn man gleiche Aequivalente Nitrobenzol und salzsaures Diphenylamin im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 230° erhitzt.

Vermuthlich ist das Moleculargewicht der so gebildeten Substanzen ein viel höheres.

Darstellung. Nach Coupier werden 10 kg Anilin, 12 kg Nitrobenzol (beide aus reinem Benzol erhalten) und 12 kg Salzsäure vier bis sechs Stunden auf 180 bis 195° erhitzt. — Später wurde zur Hervorbringung eines schwarzen oder schwarzblauen Farbentons der Zusatz von Eisen oder Kupfer empfohlen. Z. B. werden:

175 Thle. . . . . . Anilin,
175 „ . . . . . Nitrobenzol,
200 „ . . . . . Salzsäure,
16 „ . . . . . Eisenfeilspäne und
2 „ . . . . . fein zertheiltes Kupfer

gegen acht Stunden bei 160 bis 200° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Fäden ziehen lässt.

Anwendung. Spritlösliche Nigrosine (direct oder mit gelben Farbstoffen gemischt) finden zum Färben von Spritlacken ausgedehnte Anwendung. Sie dienen ferner zur Herstellung der wasserlöslichen Nigrosine. Diese werden in der Woll- und Seidenfärberei benutzt. Die Nigrosine finden ausserdem Anwendung in der Tintenfabrikation.

Nigrosine aus Nitrophenol.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird rohes Nitrophenol, wie es durch Nitriren von Phenol entsteht, mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 180 bis 200° so lange geschmolzen, bis eine

in Alkohol gelöste Probe der Schmelze den gewünschten Farbenton zeigt.

Was die Verhältnisse anbetrifft, in welchen man die genannten Materialien anwendet, so sind diese nicht überall die gleichen. Man nimmt z. B. auf 100 Thle. salzsaures Anilin 50 Thle. Anilin und 50 Thle. Nitrophenol und erhitzt das Gemisch unter Zusatz von etwas Eisen zehn Stunden auf 180°. Die erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert, durch Auskochen mit Salzsäure von Anilin befreit, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene spritlösliche Nigrosin wird durch Sulfuration mit ca. 4 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 80° in das wasserlösliche Nigrosin übergeführt.

Die aus Nitrophenol dargestellten Nigrosine werden in derselben Weise wie die übrigen Nigrosine und Induline angewendet.

13. Thiobenzenylfarbstoffe.

Die Thiobenzenylfarbstoffe (Thiazolfarbstoffe) enthalten den fünfgliedrigen Thiazolring:

```
  C—S
      \
       C—
      /
 /C—N
/
```

Sie leiten sich vom Dehydrothio-p-toluidin (Bd. I, S. 297) oder von der daraus durch Erhitzen mit Schwefel erhaltenen Primulinbase (Bd. I, S. 299) ab.

Thioflavin T [C]:

```
H3C
   /\
  |  |—S
  |  |    \
  |  |     C—<benzene>—N(CH3)2Cl
  |  |    /
   \ —N
```

wird nach D. R.-P. Nr. 51738 durch Methyliren von Dehydrothiotoluidin mit Methylalkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. Der als gelbes krystallinisches Pulver in den Handel kommende Farbstoff färbt tannirte Baumwolle grünlichgelb.

Primulin.

Dieser Farbstoff wurde 1887 von Green[1]) erfunden. Er entsteht durch Sulfuration der Primulinbase.

Darstellung. 10 Thle. p-Toluidin werden mit 6,5 Thln. Schwefel so lange auf ca. 250° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig aufgehört hat. Der Rückstand wird fein gepulvert und mit dem vier- bis fünffachen Gewicht rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. bei 70 bis 80° behandelt, bis sich eine Probe in verdünnter heisser Sodalösung klar löst. Sodann wird das Sulfurirungsproduct in viel kaltes Wasser gegossen und filtrirt, wobei die Sulfosäure der Primulinbase zurückbleibt. Diese wird sodann durch Ueberführung in das Natronsalz löslich gemacht oder nach dem Trocknen mit der nöthigen Menge calcinirter Soda zusammen gemahlen.

Das Primulin färbt ungebeizte Baumwolle in neutralem oder alkalischem Bade gelb. Es lässt sich auf der Faser diazotiren und giebt dann mit verschiedenen Entwicklern je nach der Natur der letzteren verschiedene Farben (Ingrainfarben).

Es liefert β-Naphtol: Roth, Resorcin: Orange, Phenol: Gelb, Benzylnaphtylamin und Aethyl-β-naphtylamin: Bordeaux, R-Salz: Marron, α-Naphtolsulfosäure NW: Rosa, m-Phenylendiamin: Braun.

Durch Methyliren von Primulin entsteht das Thioflavin S [C], welches ungebeizte Baumwolle rein gelb färbt. Das Chromin G [K] ist ein diesem verwandter Farbstoff.

Ammoniak führt die Diazoverbindung des Primulins in den Farbstoff Mimosa [G] über, welcher ungebeizte Baumwolle goldgelb färbt.

14. Chinolinfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, welche sich vom Chinolin resp. Chinaldin ableiten, kommt eigentlich nur die Sulfosäure des Chinophtalons in Betracht, welche als Chinolingelb in den Handel kommt.

Chinolingelb, spritlöslich [A], [B]:

$$C_{18}H_{11}NO_2 = C\begin{cases} CH - C_9H_6N \\ C_6H_4 - CO - O \end{cases}.$$

Darstellung. 10 Thle. Chinaldin und 12 Thle. Phtalsäureanhydrid werden bei 200 bis 210° unter Umrühren verschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Dabei gehen

[1]) Ber. (1889) 22. 968, Gattermann, ibid. (1889) 22. 422; Pfitzinger und Gattermann, ibid. (1889) 22. 1063. Anschütz und G. Schultz, ibid. (1889) 22. 580.

Phtalsäure und unangegriffene Basen in Lösung, während das Chinophtalon zurückbleibt. Dieses wird abfiltrirt, zerrieben und getrocknet.

Das spritlösliche Chinolingelb oder Chinophtalon bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver. In kochendem Alkohol ist es schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben, bei 237° schmelzenden Nadeln. In Chloroform ist es leicht löslich und giebt in dieser Lösung mit Brom ein weisses Additionsproduct, welches sich in alkoholischer Lösung, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, in das Gelb wieder umwandelt. In alkoholischer Lösung verhält sich das Chinophtalon wie eine schwache Säure, indem es nämlich mit Aetzkali ein gelbrothes Salz liefert, welches durch Wasser wieder zerlegt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinophtalon mit gelber Farbe ohne Veränderung auf. Rauchende Schwefelsäure führt es leicht in Sulfosäuren über, von denen die Monosulfosäure schwer, die Disulfosäure leicht löslich ist.

Anwendung. Das Chinophtalon dient fast ausschliesslich zur Herstellung von Chinolingelb; in beschränktem Maassstabe wird es auch für Spritlacke, zum Wachsfärben etc. benutzt.

Chinolingelb [A], [B]:

$$C_{18}H_9NO_8S_2Na_2 = C\begin{cases} = CH-C_9H_4N(SO_3Na)_2 \\ -C_6H_4-CO-O \end{cases}.$$

Das wasserlösliche Chinolingelb besteht aus dem Gemenge der Natronsalze der Chinophtalondisulfosäure und der Chinophtalonmonosulfosäure.

Darstellung. 1 Thl. Chinophtalon wird in 3 bis 3,5 Thle. rauchende Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen, wobei es leicht in Sulfosäuren übergeht. Letztere werden, um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, zuerst in das Kalksalz und sodann in das Natronsalz (Chinolingelb) übergeführt.

Der Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser leicht mit gelber Farbe lösliches Pulver; die wässerige Lösung wird durch Salzsäure etwas heller, durch Natronlauge etwas dunkler gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbrother Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine gelbe Lösung. Chlorbaryum erzeugt in den Lösungen des Chinolingelbs einen gelben Niederschlag der Barytsalze der beiden Sulfosäuren des Chinophtalons.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade echt grünlichgelb. Für Baumwolle ist er weniger geeignet.

Chinolinroth:

$$C_{26}H_{19}N_2Cl = C\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_9H_6N \\ C_9H_5N(CH_3)Cl \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_9H_6N \\ CH_2 . C_9H_6NCl \end{array}\right. .$$

Dieser Farbstoff, welcher seiner Bildungsweise nach sich dem Malachitgrün anreiht, wurde 1882 von E. Jacobson[1]) durch Einwirkung von Benzotrichlorid oder Benzochlordibromid auf ein Gemenge von Steinkohlentheerchinolin und Chlorzink zuerst dargestellt und später von A. W. Hofmann[2]) näher untersucht. Wie Dieser nachwies, entsteht das Chinolinroth durch Zusammentritt von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 1 Mol. Chinaldin und 1 Mol. Isochinolin.

Darstellung. Aus *Steinkohlentheerchinolin.* 100 g Steinkohlentheerchinolin, welches zwischen ca. 235 bis 240° siedet, werden mit 25 g trockenem Chlorzink gemischt und im Wasserbade erwärmt. In die Mischung lässt man sodann langsam (während drei bis vier Stunden) unter Umrühren 40 g Benzotrichlorid einfliessen, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht über 120° steigt. Das Reactionsproduct wird darauf mit 1 Liter Kalkmilch (100 kg Aetzkalk enthaltend) übergossen und mit Dampf das unveränderte Chinolin abgetrieben. (Dieses giebt, weil von Isochinolin und Chinaldin fast befreit, bei nochmaligem Behandeln mit Benzotrichlorid nur sehr wenig Roth.) Man filtrirt hierauf und versetzt das klare Filtrat mit ca. 25 ccm Salzsäure von 21° B. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in Krystallen vollständig aus. Diese werden gesammelt und durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Abscheiden mit Salzsäure gereinigt. In diesem Zustande enthält der Farbstoff jedoch noch immer geringe Aschenbestandtheile (Kalk- und Zinksalze). Von denselben wird er durch mehrfaches Auskochen mit Salzsäure und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 5 Proc. von dem in Arbeit genommenen Chinolin.

Das Chinolinroth bildet dunkel braunrothe, bronzeglänzende Nädelchen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem Wasser wird es reichlich gelöst. Am schönsten krystallisirt erhält man den Farbstoff, wenn man eine heisse, verdünnte wässerige Lösung mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann das Gemenge langsam erkalten lässt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff krystallisirt in sehr dünnen quadratischen Blättchen oder etwas dickeren, vierseitigen Prismen. In Alkohol ist der Farbstoff reichlicher löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in wohlausgebildeten vierseitigen Prismen. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen sind im durchfallenden Licht carmoisinroth; im reflectirten Licht zeigen sie eine starke gelbrothe Fluores-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 19306 und 23967. — [2]) Ber. (1887) 20, 4.

cenz. In concentrirter Schwefelsäure löst das Chinolinroth sich farblos; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung. Das Chinolinroth ist auch in Eisessig und Phenol löslich; dagegen wird es von Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol nicht aufgenommen. Das salzsaure Salz liefert mit Chlorzink ein nahezu unlösliches Doppelsalz. Versetzt man eine Lösung von Chinolinroth vorsichtig mit Bromwasser, so färbt sie sich dunkler und nimmt einen mehr violetten Ton an. Mehr Brom erzeugt einen gelben Niederschlag. Durch Zink und Salzsäure wird das Chinolinroth rasch reducirt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Schwefelammonium auf 200° entsteht eine bei 231° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}N_2$, und Benzylmercaptan: $C_6H_5.CH_2.SH$. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220° wird das Chinolinroth in eine Anzahl von Substanzen umgewandelt, unter welchen Benzaldehyd nachgewiesen werden konnte. Dieser entsteht auch durch Oxydation von Chinolinroth mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure. Wird das Chinolinroth in kleinen Portionen mit der sechsfachen Menge Zinkstaub destillirt, so entsteht unter anderen Verbindungen eine bei 86 bis 86,5° schmelzende Base von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}N$.

Das Chinolinroth färbt Wolle und Seide direct prachtvoll rosa mit gelber Fluorescenz. Ebenso färbt es gebeizte Baumwolle, jedoch ohne Fluorescenz. Die Färbungen sind nicht sehr lichtecht. In der Färberei findet es keine Anwendung; jedoch dient es in beschränktem Maasse für photographische Zwecke zusammen mit Cyanin zur Herstellung der farbenempfindlichen sogen. Azalinplatten.

15. Indigogruppe.

Von den Farbstoffen dieser Classe kommen für die technische Verwendung im Wesentlichen nur das Indigblau und dessen Sulfosäuren in Betracht.

Das Indigblau (Indigotin) bildet den blau färbenden Bestandtheil des natürlichen Indigos und macht gewöhnlich dessen Hauptmenge aus. Seit einigen Jahren wird es künstlich aus Bestandtheilen des Steinkohlentheers dargestellt.

Geschichte. Der Indigo [französisch und englisch: indigo, spanisch: añil, von dem indischen Worte nila[1]), blau] und somit das Indigblau gehört zu den am längsten bekannten organischen

[1]) Bei Rhazes (850 bis 932 n. Chr.) finden sich die Worte nil alias indicum.

Substanzen. Seit Jahrtausenden wird er in Indien zum Blaufärben von Zeugen und Garnen dargestellt und wahrscheinlich seit den ältesten Zeiten, wie heute, aus Indigoferaarten. Auch in Aegypten wurde er seit langer Zeit angewendet, denn man findet zuweilen Mumien mit blauen Banden umwickelt, deren Farbe alle Eigenschaften des Indigos besitzt [1]). Er war auch den alten Griechen und Römern wohl bekannt und wurde vor anderen aus Indien stammenden Farbstoffen vorzugsweise als *ἰνδικόν*, resp. indicum bezeichnet.

Von den Schriftstellern der Alten sprach sich besonders Cajus Plinius Secundus näher über den Indigo aus. Derselbe schreibt im 35. Buche seiner Naturgeschichte [2]), welches von der Malerei und den Farben handelt, wie folgt:

„Zum blauen Grunde eignet sich am besten der Indigo. Derselbe kommt aus Indien und setzt sich dort als ein Schlamm an den Schaum der Rohrstengel; zerrieben sieht er schwarz aus, aber aufgelöst zeigt er eine wunderbare Mischung von Purpur und Blau. Eine andere Art desselben findet man in den Purpurfärbereien in den Kesseln obenauf schwimmend, und dieses ist der Schaum des Purpurs. Man verfälscht diese Farbe auf die Weise, dass man Taubenmist mit echtem Indigo oder selinusische sowie Ringkreide mit Waid färbt. Man prüft den Indigo auf Kohlen; der reine brennt darauf mit schöner Purpurflamme, und der aufsteigende Rauch verbreitet einen Seegeruch, daher auch einige glauben, man sammle ihn von Klippen im Meere. Das Pfund kostet 20 Denare. Seine arzneilichen Kräfte sind, Frost und Fieberanfälle zu stillen und Geschwüre zu trocknen.“

In alter Zeit diente der Indigo sowohl zum Färben von Zeugen als auch in der Malerei und Medicin. Merkwürdigerweise wurde er lange von einigen für ein Mineral gehalten und führte in Europa in der That den Namen des indianischen Steins.

In einem Privileg, betreffend die Bergwerke im Furstenthum Halberstadt und der Grafschaft Reinstein vom 23. December 1704, ist der Indigo sogar unter die Metalle gerechnet und den Gewerken darauf zu bauen verstattet worden [3]).

Ausgebreiteter wurde der Gebrauch des Indigos als Farbstoff in Europa seit dem Anfange des 16. Jahrhunderts, als man anfing, ihn auf dem Seewege aus Ostindien zu beziehen. Mit der Ein-

---

[1]) Thomson, Ann. (1849) 69, 139. — [2]) Uebersetzt von G. C. Wittstein (Leipzig, Gressner und Schramm, 1882) 6, 127. — [3]) Die Kunst des Indigobereiters von Herrn von Beauvais Raseau; Leipzig und Königsberg bei Johann Jacob Kanter 1771, S. 4, Anm. a.

führung des Indigos wurde die Anwendung des in Europa damals in ausgedehnter Weise angebauten Waids immer mehr und mehr zurückgedrängt.

Die Waidcultur wurde in Europa und namentlich in Frankreich und Deutschland schon seit dem 9. Jahrhundert betrieben. Der Waid (*Isatis tinctoria*) lieferte eine schöne und dauerhafte blaue Farbe (ebenfalls Indigblau), welche unter dem Namen des persischen Blau berühmt war und grossen Absatz nach der Levante fand. Der Waidbau wurde namentlich in Thüringen in ausgedehntem Maassstabe betrieben und war für diesen Landstrich im 16. und 17. Jahrhundert die hauptsächlichste Einnahmequelle. Die Felder um Erfurt, Gotha, Langensalza, Weimar und Arnstadt zeigten fast nichts als Waid, und noch in den ersten Jahren des 17. Jahrhunderts waren es mehr als 300 Dörfer, welche sich mit der Waidcultur beschäftigten und dadurch jährlich circa eine Million Mark nach Thüringen zogen [1]). Durch die Einführung des Indigos wurde der Waid nach und nach, trotz energischer Maassregeln der Regierungen, welche die Anwendung des Indigos als einer „fressenden Teufelsfarbe" (1577) in Deutschland gesetzlich verboten [2]), verdrängt. Auch spätere Bemühungen des Kaisers Joseph [3]) und Napoleon's I. [4]), den Waidbau in Oesterreich und Frankreich wieder zu heben, waren ohne Erfolg.

Bezeichnend ist folgendes Citat aus Becher's (gest. 1682) „Närrischer Weisheit" (Cap. 30): „Man ist heutigen Tages sehr hoch in der Färberey kommen. Küffler hat die Scharlach-Farbe erfunden aus Cotscheniglie: mir ist eine Art Cotscheniglie gewiesen worden, so aus der Uckraine kommt. Die Färber-Röthe ist auch zu unserer Zeit erst in Gang kommen, hingegen, weil wir unsere Manufakturen nicht achten noch unser Vaterland ins Auffnehmen zu bringen gedencken, sondern vielmehr, die solches thun wollen, daran verhindern, so gehen unsere Manufakturen auch mehr hinter sich als vor sich, so geben wir das Gold an die Holländer vor die Lumpen-Farbe, den Indigo, und lassen hingegen den Wayd-Bau in Thüringen zu Grunde gehen."

Letzteres ist nun aber trotz der Anstrengungen der Regierungen geschehen, da der Waid auf die Dauer nicht mit dem In-

---

[1]) Vergl. Gemeinnützige Spaziergänge auf alle Tage im Jahre für Eltern, Hofmeister, Jugendlehrer und Erzieher zur Beförderung der anschauenden Erkenntnisse, besonders auf dem Gebiete der Natur und Gewerbe, der Haus- und Landwirthschaft von Ch. C. Andree und J. M. Bechstein. Braunschweig (1791) 3, 471. — [2]) Hofer, Histoire de la chimie 2, 107. — [3]) Keess, Fabrik- und Gewerbswesen, Wien (1824) 1, 179. — [4]) Decret vom 25. März 1811.

digo concurriren konnte. Waid wird zwar heute noch immer angebaut, aber doch nur in beschränktem Maasse; auch dient er nicht zum Färben, sondern wird dem Indigo bei einer besonderen Art von Küpenfärberei zugesetzt, um Gährung und somit Reduction des Indigos hervorzurufen.

Was nun die Production des natürlichen Indigos anbetrifft, so hat dieselbe seit den Jahren der ersten Einfuhr nach Europa immer mehr zugenommen. Er wird noch immer wesentlich in Indien gewonnen; jedoch auch andere Gegenden, in denen die Indigopflanzen (Indigoferaarten) gedeihen, wie Manilla, Centralamerika, China, Java etc., treiben Indigocultur, verwenden aber den gewonnenen Farbstoff besonders nur für eigenen Bedarf.

Die jährliche Production an natürlichem Indigo beträgt heute der Schätzung nach 10 Millionen Kilo, was einem Werthe von 50 bis 60 Millionen Mark entspricht.

Bei der Wichtigkeit des Farbstoffs hat man sich schon frühzeitig wissenschaftlich mit demselben beschäftigt und dann später versucht, ihn synthetisch herzustellen.

Die ersten Untersuchungen rühren von Erdmann[1]), Dumas[2]), Laurent[3]), Liebig[4]) und Fritzsche[5]) her. Die procentische Zusammensetzung des Indigblaus wurde von W. Crum[6]) festgestellt.

Weitere Kenntnisse über Zersetzungen und Synthesen des Indigblaus verdanken wir besonders den Untersuchungen von Adolf Baeyer. Derselbe erhielt zunächst mit Knop[7]) durch Reduction des aus Indigo dargestellten Isatins: Dioxindol, Oxindol und schliesslich Indol. Der Zusammenhang der genannten Substanzen liess sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

Indigblau	C_8H_5NO,
Isatin	$C_8H_5NO_2$,
Dioxindol	$C_8H_7NO_2$,
Oxindol	C_8H_7NO,
Indol	C_8H_7N.

Das Indol betrachtete Baeyer als die Muttersubstanz des Isatins und, als es ihm[8]) im Jahre 1868 gelang, das Indol direct aus Indigblau darzustellen, auch als die Muttersubstanz des Farbstoffs. Er gab dem Indigblau und dem daraus entstehenden Indigweiss folgende Formeln:

---

[1]) J. pr. Ch. (1840) **19**, 321; (1841) **22**, 257, (1841) **24**, 1. — [2]) Ibid. (1837) **10**, 222; (1841) **24**, 193. — [3]) Ibid. (1842) **25**, 430. — [4]) Ann. (1848) **44**, 290. — [5]) Ibid. **44**, 290. — [6]) Phil. Ann. **5**, 81. — [7]) Ann. (1886) **140**, 1, 295. — [8]) Ber. (1868) **1**, 17.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4C_2HN \\ C_6H_4C_2HN \end{array}\right\} OO \qquad \left.\begin{array}{l} C_6H_4C_2HNOH \\ C_6H_4C_2HNH \end{array}\right\} O_2;$$

(Indigblau) (Indigweiss)

von Strecker[1]) wurde für das Indigblau damals folgende Formel aufgestellt:

$$NH\begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown C_6H_4 \end{array}\!\!\!\!\diagdown C{=}C \diagup\!\!\!\!\begin{array}{l} CO \diagdown \\ C_6H_4 \diagup \end{array} NH.$$

Da bei der Zersetzung von Eiweiss mit Kali oder bei der Verdauung desselben (nach Bopp und Kühne) Indol[2]) entsteht, und Indigblau öfters im Harn auftritt, so schien es wahrscheinlich, dass die Indolgruppe im Eiweiss vorhanden ist und aus letzterem je nach der Art des Fermentes als Indol oder Indigo abgeschieden wird. Baeyer warf hierbei die Frage auf, ob die Bildung des Farbstoffs aus der Indigopflanze vielleicht der Wirkung eines besonderen Indigfermentes auf das Eiweiss der Pflanze zuzuschreiben sei.

Im folgenden Jahre (1869) stellten Baeyer und Emmerling[3]) das Indol durch Schmelzen von roher Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeilspänen dar. Sie sprachen hierbei die Vermuthung aus, dass das Indol nur aus der o-Nitrozimmtsäure (damals Meta-nitrozimmtsäure genannt) gebildet wird. Dem Isatin, Indol und den damit im Zusammenhange stehenden Körpern gaben sie folgende Formeln:

$$C_6H_4\left|\begin{array}{l} C\diagdown \\ \| \quad O_2 \\ C\diagup \\ | \\ NH \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left|\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \\ N-OH \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left|\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ C-\;\;H \\ | \\ NH \end{array}\right.$$

(Isatin) (Isatinsäure) (Dioxindol)

$$C_6H_4\left|\begin{array}{l} C-OH \\ \| \\ CH \\ | \\ NH \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left|\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \\ | \\ NH \end{array}\right.$$

(Oxindol) (Indol)

Hierauf stellte A. Kekulé[4]) für das Isatin und die Isatinsäure folgende Formeln auf, welche dem leichten Uebergang dieser Substanzen in Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure) und Salicylsäure (o-Oxybenzoësäure) Rechnung trugen:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CO.CO_2OH \\ NH_2 \end{array}\right. \qquad C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CO.CO \\ NH- \end{array}\right. .$$

(Isatinsäure) (Isatin)

---

[1]) Jahresber. f. 1868. S. 789, Anm. — [2]) Vergl. Nencki, Ber. (1875) 8, 336. — [3]) Ibid. (1869) 2, 679. — [4]) Ibid. (1869) 2, 748.

Danach erschien die Isatinsäure als ein Orthoamidoderivat einer Säure, $C_6H_5 . CO . CO_2H$, und das Isatin als das innere Anhydrid derselben.

Diese Auffassung wurde später durch die Untersuchungen von Baeyer und Suida[1]) sowie von Claisen und Shadwell[2]) bestätigt. Dabei ergab sich dann gleichzeitig, dass das Dioxindol und das Oxindol als die inneren Anhydride der Ortho-amidomandelsäure und der Ortho-amidophenylessigsäure aufzufassen seien.

Dem Indol ertheilten im folgenden Jahre (1870) Baeyer und Emmerling[3]) die Formel: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1] CH{=}CH \\ [2] NH{-}\end{matrix}\right.$.

Inzwischen hatten dieselben[4]) die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor, Phosphor und Chloracetyl auf Isatin bei 75 bis 80° ein Product entsteht, dessen wässerige Lösung beim Stehen an der Luft allmählich Indigblau absetzt. Letzteres bildet sich, wie Baeyer[5]) später (1878) entdeckte, aus Isatin einfacher, wenn man das aus Isatin und Fünffach-Chlorphosphor entstehende Isatinchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO . CCl \\ N{=\!=}|\end{matrix}\right.$, mit Reductionsmitteln behandelt.

Spuren von Indigblau erhielten 1870 Emmerling und Engler[6]) auch bei der Destillation von syrupförmigem Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk. Sie erklärten das Indigblau für eine Azoverbindung und nahmen an, dass das Indigweiss die derselben entsprechende Hydrazoverbindung ist:

$$\begin{matrix}N . C_6H_4 . CO . CH \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ N . C_6H_4 . CO . CH \\ \text{(Indigblau)}\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}NH . C_6H_4 . CO . CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ NH . C_6H_4 . CO . CH \\ \text{(Indigweiss)}\end{matrix}$$

Diese Formeln fanden grossen Anklang und waren eine Zeit lang in fast allen Lehrbüchern der organischen Chemie zu finden.

Einige Jahre später (1875) wurde das Indigblau von M. Nencki[7]) durch Oxydation von Indol mit Ozon erhalten.

Die Molecularformel des Indigblaus: $C_{16}H_{10}N_2O_2$, wurde 1879 durch E. v. Sommaruga[8]) durch Bestimmung der Dampfdichte (gef. 9,45; berech. 9,05) festgestellt.

Obgleich es nun Baeyer auf die oben angegebene Weise gelungen war, aus dem Isatin künstliches Indigblau darzustellen, so war der Weg, der zu dem Isatin und schliesslich zu dem Farbstoff führte, doch zu mühevoll, um eine Aussicht auf eine fabrikmässige Bereitung zu eröffnen. Indem Baeyer jedoch auf seine frühere

---

[1]) Ber. (1878) **11**, 582, 584, 1228; (1879) **12**, 1326. — [2]) Ibid. (1879) **12**, 350. — [3]) Ibid. (1870) **3**, 517. — [4]) Ibid. (1870) **3**, 514. — [5]) Ibid. (1878) **11**, 1296. — [6]) Ibid. (1870) **3**, 885; vergl. ibid. (1876) **9**, 1106, 1422. — [7]) Ibid. (1875) **8**, 727. — [8]) Ann. (1879) **195**, 312; vergl. Vaubel, Chem. Z. (1901) **25**, 725.

Entdeckung, die Bildung des Indols aus Nitrozimmtsäure, zurückkam und die letztere als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Indol, Isatin und Indigblau wählte, gelang es ihm, Methoden zu finden, nach welchen man in weniger umständlicher Weise von dem Toluol ausgehend Indigblau darstellen kann. Diese Methoden bilden die Grundlage für eine Reihe von Verfahren, welche durch Patente geschützt wurden, zu deren Ausbeutung sich die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning vereinigten.

Die o-Nitrophenyloxyacrylsäure liefert schon beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt (110°) oder mit Phenol oder Eisessig Indigblau[1]. Jedoch ist die Ausbeute nur gering. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_9H_7NO_5 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 2\,O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Von der o-Nitrophenylpropiolsäure kann man nach Baeyer[2]) noch auf einem anderen Wege zum Indigblau gelangen, indem man dieselbe zunächst durch Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}CH\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$, verwandelt. Wird die Kupferverbindung dieses Körpers mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium oxydirt, so entsteht das bei 212° schmelzende o-Dinitrophenylacetylen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{\equiv}C-C{\equiv}C[1]\\ [2]NO_2 \quad\quad NO_2[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, welches durch concentrirte Schwefelsäure in das isomere Diisatogen übergeht. Aus letzterem wird durch Reduction mit Schwefelammonium Indigblau erhalten.

Von den Verfahren, Indigblau aus o-Nitrozimmtsäure herzustellen, sind nur die durch die Patente Nr. 11857 und 15516 geschützten zeitweise von technischer Bedeutung geworden. Auf Grund des ersteren wurde die gewöhnlich als Propiolsäure bezeichnete o-Nitrophenylpropiolsäure dargestellt. Nach dem Patent Nr. 15516 wurde Indigo mittelst o-Nitrophenylpropiolsäure und xanthogensaurer Salze auf der Faser erzeugt.

Zu anderen Synthesen des Indigblaus bedient man sich nach Baeyer und Drewsen[3]) des o-Nitrobenzaldehyds. Wird derselbe mit Aceton, Acetaldehyd oder Brenztraubensäure und Natronlauge behandelt, so erhält man reichliche Mengen von Indigblau. Die dabei eintretenden Reactionen wurden von Baeyer und Drewsen ausführlicher untersucht.

Bei der Einwirkung von Aceton auf o-Nitrobenzaldehyd in

---

[1]) D. R.-P. Nr. 11857. — [2]) A. Baeyer, Ber. (1882) 15, 50; D. R.-P. Nr. 19266. — [3]) Ibid. (1882) 15, 2856; (1883) 16, 2205; D. R.-P. Nr. 19768.

Gegenwart von Alkalien bildet sich zuerst das bei 68 bis 69° schmelzende o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon: $C_6H_4 \begin{cases} [1] CH(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ [2] NO_2 \end{cases}$, woraus bei der weiteren Einwirkung des Alkalis Essigsäure und Indigblau entsteht. Acetaldehyd condensirt sich mit o-Nitrobenzaldehyd zunächst zu dem Aldehyd der o-Nitrophenylmilchsäure: $C_6H_4 \begin{cases} [1] CH(OH).CH_2.COH \\ [2] NO_2 \end{cases}$; aus Brenztraubensäure und o-Nitrobenzaldehyd entsteht als Zwischenproduct die o-Nitrocinnamylameisensäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1] CH{=}CH.CO.CO_2H \\ [2] NO_2 \end{cases}.$$

Diese Reactionen wurden auch auf die Substitutionsproducte des o-Nitrobenzaldehyds übertragen und führten zu den entsprechenden Derivaten des Indigblaus[1]).

Ferner kann man nach Baeyer und Bloem[2]) Indigblau herstellen, wenn man von dem o-Amidoacetophenon ausgeht. Zu diesem Zweck wird das letztere zunächst in die Acetylverbindung übergeführt und letztere so bromirt, dass das Brom in die Seitenkette eintritt. Es geschieht dieses, wenn man das Brom trocken oder bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zur Anwendung bringt. Aus dem erhaltenen Bromproduct entsteht durch Kochen mit Kalilauge Indigo.

In ganz analoger Weise erhielt Gevekoht[3]) Indigblau durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das in der Seitenkette bromirte o-Nitroacetophenon.

Von diesen Verfahren führte die Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton zu dem praktisch verwertheten **Indigosalz** [K] und der einen Methode der Fabrikation künstlichen Indigos, nachdem man ein gutes Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd gefunden (vergl. Bd. I, S. 244).

Eine weitere Synthese des Indigblaus wurde von Heumann[4]) gefunden, welcher entdeckte, dass Phenylglycin beim Schmelzen mit Kali und nachfolgende Oxydation der gelösten Schmelze durch Luft in Indigoblau übergeht. Eine bessere Ausbeute gab nach Knietsch und Seidel die aus Anthranilsäure (Bd. I, S. 275) und Chloressigsäure herstellbare Phenylglycin-o-carbonsäure (D. R.-P.

---

[1]) Vergl. D. R.-P. Nr. 21683 (Methylindigo aus o-Nitro-m-methylbenzaldehyd), D. R.-P. Nr. 30329 (Chlor- und Bromindigo aus m-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, resp. m-Brom-o-nitrobenzaldehyd) und D. R.-P. Nr. [illegible] (Tetrachlorindigo aus Dichlor-o-nitrobenzaldehyd). — [2]) Ber. (1884) **17**, 963; D. R.-P. Nr. [illegible]. — [3]) Ann. **221**, 330; D. R.-P. Nr. 23785. — [4]) D. R.-P. Nr. 54626; Ber. (1890) **23**, 3043; vergl. H. Brunck, B. 1900, Sonderheft.

Nr. 85071). Dieses Verfahren wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im Grossen ausgeführt, nachdem durch Sapper in der Oxydation der Naphtalinsulfosäure mit Quecksilbersulfat zu Phtalsäure (Bd. I, S. 289) eine Methode gefunden war, Anthranilsäure (aus Phtalimid, s. Bd. I, S. 275) billig herzustellen.

Eine dritte Methode, welche zur fabrikmässigen Herstellung des Indigoblaus führte, wurde von Sandmeyer gefunden.

Nach derselben wird der Diphenylthioharnstoff (aus Anilin und Schwefelkohlenstoff) mit Cyankalium und Bleicarbonat in Hydrocyancarbodiphenylimid:

$$C_6H_4\begin{cases}-NH \\ \quad | \\ \quad C{=}N\,.\,C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CN\end{cases}$$

und dieses in das Amid:

$$C_6H_4\begin{cases}-NH \\ \quad | \\ \quad C{=}N\,.\,C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CO\,.\,NH_2\end{cases}$$

übergeführt. Das daraus mit Schwefelammonium erhaltene Thioamid:

$$C_6H_4\begin{cases}-NH \\ \quad | \\ \quad C{=}N\,.\,C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CS\,.\,NH_2\end{cases}$$

geht mit concentrirter Schwefelsäure in α-Isatinanilid:

$$C_6H_4\begin{cases}-NH-C{=}N\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \text{———————}CO\end{cases}$$

über, woraus mit Schwefelammonium Indigoblau und Anilin entsteht.

Constitution des Indigblaus.

Für das Indigblau sind bereits oben folgende Constitutionsformeln mitgetheilt worden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\,.\,C_2HN \\ C_6H_4\,.\,C_2HN\end{matrix}\right\} OO \text{ (Baeyer).}$$

$$NH\left\langle\begin{matrix}CO \\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{matrix}CO \\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle NH \text{ (Strecker).}$$

```
N.C6H4.CO.CH
|          ||   (Emmerling und Engler).
N.C6H4.CO.CH
```

E. v. Sommaruga[1]) nahm für Indigblau und Indigweiss folgende Constitution an:

```
CH=N.C6H4.C—O          CH=N.C6H4.C—OH
          ||  |                  ||  |
CH=N.C6H4.C—O          CH=N.C6H4.C—OH
  (Indigblau)             (Indigweiss)
```

E. Baumann und F. Tiemann[2]) hielten das Indigblau für ein Derivat des Diphenyls:

```
      (NH—┐
      |C=CH
C6H3  ||
|     |O
|           >
|     (O
|     ||
C6H3  |C=CH
      |NH—┘
   (Indigblau)
```

N. Ljubawin[3]) hat folgende Formeln aufgestellt:

```
     (C=C—NH)              (C(OH)=CH—NH)
     | \/  O |             |             |
C6H4 |  O  /\|C6H4,   C6H4 |             |C6H4.
     (NH—C=C)              (NH—CH=C(OH))
    (Indigblau)              (Indigweiss)
```

Baeyer[4]) ertheilte später dem Indigblau und Indigweiss gemäss der Bildung dieser Körper aus Indoxyl und Diisatogen folgende Formeln:

```
     ([1]C——O—O——C[1])
C6H4 (   | \CH—CH/ |  ) C6H4
     ([2]N/        \N[2])
           (Indigblau)

     ([1]C—OH  OH—C[1])
C6H4 (   | \CH—CH/ |  ) C6H4.
     ([2]N/        \N[2])
           (Indigweiss)
```

Weitere Untersuchungen Baeyer's machten dann die Constitution:

```
     ([1]C——O—O——C[1])
C6H4 (    \      /    ) C6H4
     ([2]NH—C—C—NH[2])
```

wahrscheinlicher.

---

[1]) Ann. (1878) **194**, 107. — [2]) Ber. (1879) **12**, 1194. — [3]) Ibid. (1882) **15**, 248, 728 — [4]) Ibid. S. 54.

Als Resultat der letzten Arbeiten von Baeyer[1]) hat sich folgende Formel für das Indigblau[2]) ergeben:

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}{[1]}\,CO\\ {[2]}\,NH\end{array}\right\rangle C{=}C\left\langle\begin{array}{l}CO\,{[1]}\\ NH\,{[2]}\end{array}\right\} C_6H_4.$$

Dieselbe ergab sich aus folgenden Betrachtungen:

1. Der Indigo enthält die Imidogruppe.

2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus dem Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:

$$C_6H_5-C-C-C-C-C_6H_5.$$

3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft.

5. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoffatom des Pseudoisatins.

Der Indigo muss demnach das α-Indogenid des Pseudoisatins sein, wenn auch die directe Darstellung desselben aus Indoxyl und Isatin oder Aethylpseudoisatin wegen der Trägheit des in letzterem enthaltenen α-Sauerstoffatoms nicht ausführbar ist.

$$\begin{array}{ll}C_6H_4-CO\\ |\qquad\quad |\\ NH-\!\!-CH_2\end{array} + \begin{array}{l}CO-N.C_2H_5\\ |\qquad |\\ CO-C_6H_4\end{array} = H_2O + \begin{array}{l}C_6H_4-CO\quad CO-N.C_2H_5\\ |\qquad\qquad |\qquad |\qquad |\\ NH\qquad C{=\!=}C-\!\!-C_6H_4\end{array}$$

(Pseudo-indoxyl) (Aethylpseudo-isatin) (Indogenid des Aethylpseudo-isatins)

$$\begin{array}{l}C_6H_4-CO\\ |\qquad\quad |\\ NH-\!\!-CH_2\end{array} + \begin{array}{l}CO-C_6H_4\\ |\qquad |\\ CO-NH\end{array} = H_2O + \begin{array}{l}C_6H_4-CO\quad CO-C_6H_4\\ |\qquad\qquad |\qquad |\qquad |\\ NH-\!\!-C{=\!=}C-\!\!-NH\end{array}$$

(Pseudo-indoxyl) (Pseudoisatin) (Indigo)

Baeyer betrachtet den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwerthigen Gruppe $C_8H_5NO = \begin{array}{l}C_6H_4-CO\\ |\qquad\quad |\\ NH-\!\!-C=\end{array}$, welche er Indogen nennt. Als Indogenide bezeichnet er solche Substanzen, welche diese zweiwerthige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem Molecül enthalten.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 2188. — [2]) Ibid. S. 2204.

Zur Erläuterung der obigen Bezeichnungen Pseudoisatin und Pseudoindoxyl sei bemerkt, dass nach den Untersuchungen von Baeyer Isatin und Indoxyl sich erst in isomere, labile Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die isomeren Pseudoverbindungen sind nur in Verbindungen bekannt; im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft.

Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle erläutert:

Stabile Form	Labile Form
$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & - & CO \\ & & \vert \\ N & = & C.OH \end{array}$ (Isatin)	$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & - & CO \\ \vert & & \vert \\ NH & - & CO \end{array}$ (Pseudoisatin)
$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & - & C.OH \\ \vert & & \Vert \\ NH & - & CH \end{array}$ (Indoxyl)	$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & - & CO \\ \vert & & \vert \\ NH & - & CH_2 \end{array}$ (Pseudoindoxyl)

Existenzfähige Substitutionsproducte der labilen Form sind das Aethylpseudoisatin:

$$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & - & CO \\ \vert & & \vert \\ N(C_2H_5) & - & CO \end{array},$$

und das Benzylidenpseudoindoxyl (Indogenid des Bittermandelöls):

$$\begin{array}{lcl} C_6H_4 & - & CO \\ \vert & & \vert \\ NH & - & C=CH.C_6H_5 \end{array}.$$

Dem aus Indoxyl und Isatin entstehenden Indirubin giebt Baeyer[1]) die Formel:

$$\begin{array}{lclcl} C_6H_4 & - & CO(OH)C & = & N \\ \vert & & \vert \quad\quad \vert & & \vert \\ NH & - & C \;\text{———}\; C & - & C_6H_4 \end{array}.$$

Ueber das oben erwähnte Indoxyl und die damit in naher Beziehung stehende Indoxylschwefelsäure mögen hier folgende Angaben eingeschaltet sein.

$$\text{Indoxyl: } C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH) \\ [2]NH\end{cases}CH.$$

Das mit Oxindol isomere Indoxyl[2]) entsteht beim Erhitzen der Indoxylsäure für sich oder beim Kochen mit Wasser, ferner beim Versetzen von

[1]) Ber. (1883) **16**, 2200. — [2]) Baeyer, ibid. (1881) **14**, 1745; Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. phys. Ch. (1879) **3**, 254; Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 17656 vom 8. Juli 1881 (5. Zusatz zu Patent Nr. 11857).

indoxylschwefelsaurem Kali mit Salzsäure und bildet ein Oel, welches in heissem Wasser etwas mit gelblichgrüner Farbe löslich ist. In alkalischer Lösung geht es durch den Sauerstoff der Luft in Indigblau über. Letzteres entsteht auch beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure. Eisenchlorid allein giebt einen weissen Körper, aus dem mit Salzsäure sofort Indigblau entsteht. Indoxyl liefert, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit o-Nitrophenylpropiolsäure Indoin, mit derselben Verbindung in kohlensaurem Natron Indigblau, mit Isatin wird in alkoholischer Lösung auf Zusatz von kohlensaurem Natron Indirubin gebildet. Beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali entsteht indoxylschwefelsaures Kali[1]).

Indoxylschwefelsäure: $C_8H_7NSO_4$.

Die freie Säure ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz: $C_8H_6NSO_4K$ $= C_6H_4\begin{cases}[1]\,C(O\,.\,SO_3K)=CH \\ [2]\,NH\text{———}\end{cases}$ (Harnindican), bildet einen regelmässigen Bestandtheil des Harns[2]). Es entsteht im Organismus aus Indol und tritt nach Eingabe dieser Substanz im Harn in grosser Menge auf[3]). Es wird auch beim Kochen einer concentrirten Lösung von Indoxyl mit pyroschwefelsaurem Kali erhalten. Durch Salzsäure wird es in saures schwefelsaures Kali und Indoxyl gespalten. Beim Erhitzen sublimirt Indigo. Wird es mit Baryt destillirt, so geht Anilin über. Brom verwandelt es in Tribromanilin, Kaliumpermanganat in o-Amidobenzoësäure.

Bildung. *a) Natürliches Indigblau.*

Das Indigblau ist nicht fertig in den Indigoferaarten und den anderen Indigo liefernden Pflanzen vorhanden, sondern entsteht nach E. Schunck[4]) durch Zersetzung eines in den Pflanzen vorkommenden Glycosids, des Indicans, welches bei der Gährung oder unter dem Einfluss von Säuren sich in Indigblau und eine Zuckerart (Indiglucin) spaltet:

$$\underset{\text{(Indican)}}{2\,C_{26}H_{31}NO_{17}} + 4\,H_2O = \underset{\text{(Indigblau)}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{(Indiglucin)}}{6\,C_6H_{10}O_6}.$$

Neben Indigblau entstehen bei Behandlung des Indicans mit Säuren nach Schunck noch Indirubin, Indihumin, Indifuscin, Indiretin und Indifulvin, von welchen Substanzen jedoch nur das dem Indigblau isomere Indirubin besser bekannt ist.

In den Färbereien wird das Indigblau auf der Zeugfaser durch Oxydation des Indigweiss erzeugt.

b) Künstliches Indigblau.

Auf künstlichem Wege ist das Indigblau nach zahlreichen Methoden erhalten worden. Wird Isatin mit Phosphortrichlorid,

---

[1]) Baumann und Tiemann, Ber. (1879) 12, 1098, 1192; (1880) 13, 408. — [2]) Schunck und Hoppe-Seyler, Arch. pathol. Anat. 27, 388. — [3]) E. Baumann und L. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Ch. (1879) 3, 254; Jaffé, Pflüger's Archiv 3, 448; Baumann und Tiemann, Ber. (1879) 12, 1098, 1192; (1880) 13, 408. — [4]) Jahresb. f. Ch. 1855, S. 660; 1858, S. 465.

Phosphor und Chloracetyl einige Stunden auf 70 bis 80° im geschlossenen Rohr erwärmt und das Reactionsproduct in Wasser gegossen, so scheiden sich nach 24 stündigem Stehen an der Luft blaue Flocken von Indigblau und Indigrubin ab [A. Baeyer und Emmerling[1])]. Es entsteht besser durch Reduction des Isatinchlorids mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Eisessig oder Jodwasserstoffsäure neben wechselnden Mengen Indirubin [A. Baeyer[2])]. Wird indoxylschwefelsaures Kali erhitzt, so sublimirt etwas Indigblau. Dasselbe wird auch durch Oxydation desselben Salzes, resp. des Indoxyls mit Salzsäure und Eisenchlorid erzeugt [E. Baumann und F. Tiemann[3])]. In geringer Menge konnte es aus Indol und Ozon erhalten werden [Nencki[4])]. o-Nitrophenyloxyacrylsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Phenol oder Eisessig etwas Indigblau [A. Baeyer[5])]. o-Nitrophenylpropiolsäure wird in alkalischer Lösung durch Reductionsmittel, wie Traubenzucker, Milchzucker, Sulfide, Sulfhydrate, insbesondere durch Xanthogenate in Indigblau verwandelt, das frei von Indirubin ist. Die Reductionsmittel wirken bereits in der Kälte, schneller beim Erwärmen, in wässeriger oder alkoholischer Lösung; bei Anwendung von Xanthogenaten besonders beim Verdunsten des Lösungsmittels.

Indigblau entsteht ferner, wenn man Indoxyl oder Indoxylsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron mit o-Nitrophenylpropiolsäure behandelt. Aus der Indoxylsäure wird es durch Oxydation gebildet. Indoxylsäureäther oder Indoïn liefern beim Erhitzen Indigblau [A. Baeyer[6])]. Leicht und glatt wird der Farbstoff durch Reduction von Diisatogen mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, Traubenzucker und Alkalien erhalten [A. Baeyer[7])].

Der Farbstoff entsteht ferner (s. o.) durch Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton, Aldehyd oder Brenztraubensäure in Gegenwart von Alkalien, ferner durch Einwirkung von Alkali auf Brom-o-amidoacetophenon.

Er wird ferner durch Oxydation der aus Phenylglycin oder dessen Carbonsäure mit Alkalien gebildeten Schmelzproducte erhalten, ebenso aus Methylanthranilsäure und endlich aus Diphenylthioharnstoff (s. S. 358 u. 359).

Darstellung. 1. Natürlicher Indigo[8]). Wie aus den oben gemachten Angaben hervorgeht, wird der Indigo resp. das in demselben vorhandene

---

[1]) Ber. (1870) 3, 514. — [2]) Ibid. (1878) 11, 1296; (1879) 12, 456. — [3]) Ibid. (1879) 12, 1098. — [4]) Ibid. (1875) 8, 727. — [5]) Ibid. (1880) 13, 2262. — [6]) Ibid. (1881) 14, 1742. — [7]) Ibid. (1882) 15, 53. — [8]) A. Wöscher, Zeitschr. f. angew. Ch. 1891, S. 731, J. Bridges-Lee, On Indigo Manufacture.

und gewöhnlich den Hauptbestandtheil ausmachende Indigblau aus dem Safte einiger Pflanzen gewonnen. Zu diesen gehören namentlich Indigoferaarten (*I. tinctoria* Linn., *I. Anil* Linn., *I. disperma* Linn., *I. argentea* Linn.), welche in Ostindien, Amerika und Afrika cultivirt werden, dann auch der Waid (*Isatis tinctoria*), der Färbeknöterich (*Polygonum tinctorium*) u. a.

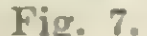


Fig. 7.

Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*).

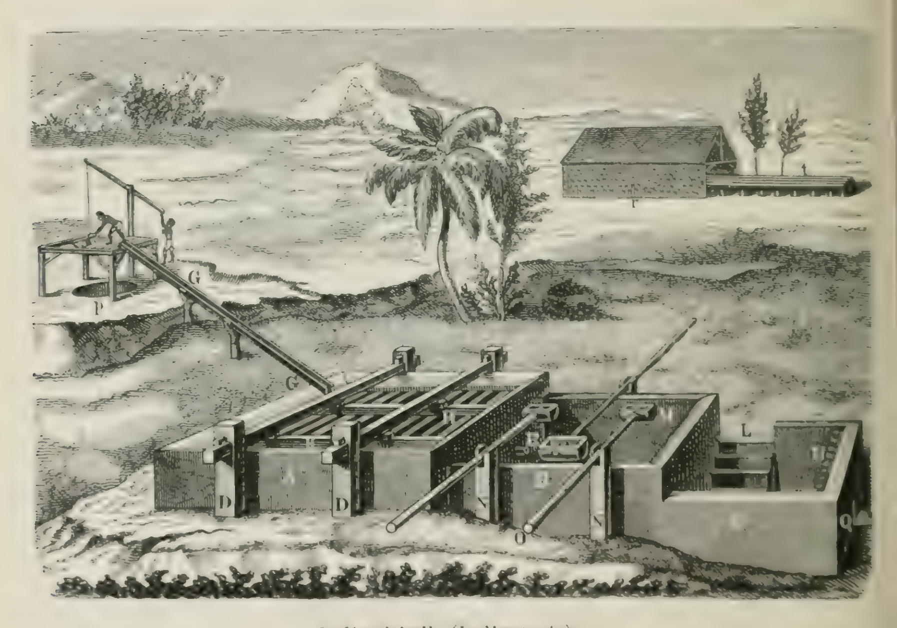
a) Indigo aus Indigoferaarten. Der Anbau der Indigopflanzen in Indien geschieht in folgender, ziemlich primitiver Weise. Der Boden wird zunächst mit Hacken gelockert; alte Pflanzenreste werden entfernt, gesammelt und verbrannt. Dann wird der Boden mit harten Holzmessern gepflügt, und die Erde durch Walzen mit einem rundlichen Holzbalken geebnet. Hierbei geben zwei auf dem Holz stehende Arbeiter dem Balken

---

A practical and theoretical guide to the production of the dye. Calcutta, Thacken, Spink & Co.; Bombay, Thacken & Co., Ltd.; London, W. Thacken & Co. 1892.

das nöthige Gewicht; sie sind zugleich Kutscher des Gespanns, der Schwanz der Stiere ist ihre Leine und Haltepunkt. Dann werden die Felder eingetheilt, die Samen abgewogen und mit einer eigenthümlichen Säemaschine, welche von Ochsen gezogen wird, ausgestreut. Nach 10 bis 14 Tagen schiessen die ersten Sprossen aus der Erde. Diese Zeit ist für das Gedeihen der Pflanzen die wichtigste. Erhalten sie genug Regen, werden sie nicht durch Wirbelstürme, durch Raupen- oder Heuschreckenfrass geschädigt, so kann auf eine gute Ernte gerechnet werden. Die Pflanzen schiessen schnell empor und werden kurz vor der Blüthe dicht über dem Boden abgeschnitten. Man bringt sie darauf in gemauerte Gruben oder Holzkufen, die sogenannten Gährungsküpen (*trempoires, steeping vats*), beschwert sie mit Brettern und Steinen und lässt Wasser zufliessen, bis sie von demselben bedeckt sind.

Fig. 8.



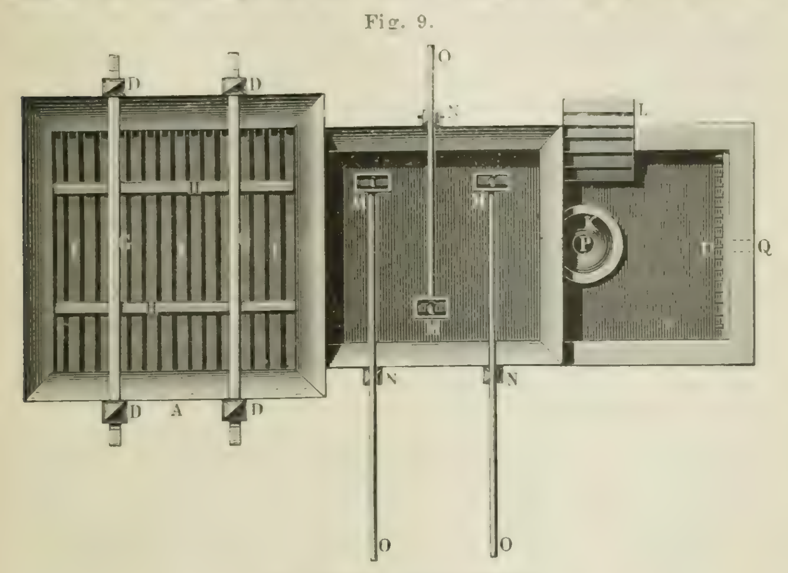
Indigofabrik (Indigoterie).

A Gährungküpe mit den Pfosten *D D* und den Riegeln *H H* zum Festhalten der eingeweichten Pflanzen. — *E* Röhre zum Ausfliessen der gegohrenen Flüssigkeit. — *B* Schlagküpe mit den Schlagestangen *O M*, welche in den Gabeln *N N* liegen. — *C* Ruheküpe. — *L* Treppe der Ruheküpe. — *U* Pfosten zum Aufhängen der Filtrirsäcke. — *Q* Offene Rinne zum Abfluss der von Indigo befreiten Flüssigkeit. — *p* Brunnen. — *G G* Wasserrinne. — *r* Trockenhaus. — *t* Gerüste zum Trocknen des Indigos.

Unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure gerathen die Pflanzen in Gährung, welche etwa in 12 bis 15 Stunden beendigt ist. Hierauf wird die gelbe Flüssigkeit aus den Gruben oder Holzkufen in tiefer stehende ausgemauerte Bassins oder Holzkufen, Schlagküpen (*batteries, beating vats*) genannt, abgelassen, wo sie durch Schlagen mit Rudern oder Schaufeln, die

heute gewöhnlich an einem mit Dampfkraft getriebenen Rade befestigt sind. in Bewegung und wiederholt mit Luft in Berührung gebracht wird. Dabei scheidet sich der Indigo als eine blaue flockige Masse ab, die sich beim

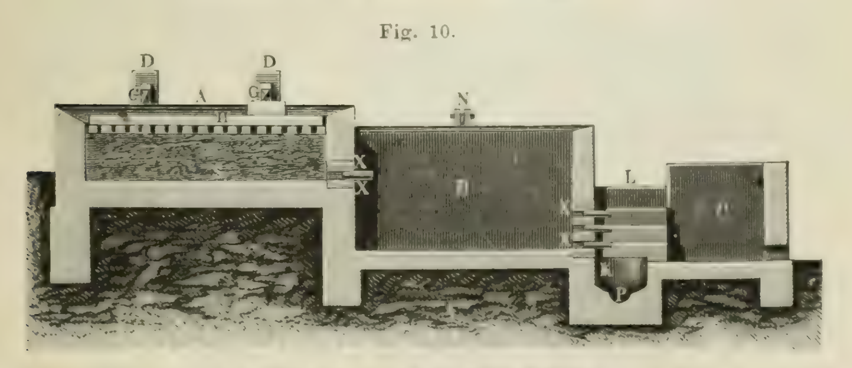
Fig. 9.



Indigofabrik, obere Ansicht.

A Gährungsküpe mit den Pfosten *DD* und den Riegeln *GG* und *HH*, welche zum Festhalten der auf die Pflanzen gelegten Bretter *JJ* dienen. — *OM* Schlagestangen, die in den Gabeln *NN* liegen. — *L* Treppe. — *K* Satzküpe mit einer Aushöhlung *P* am Boden. — *U* Pfosten zum Aufhängen der Filtrirsäcke. — *Q* offene Rinne zum Ausfliessen der von Indigo befreiten Flüssigkeit.

Fig. 10.



Indigofabrik, verticaler Durchschnitt.

AS Gährungsküpe mit den Pfosten *DD* und den Riegeln *GG* und *H*. — *XX* hölzerner Spund in einer Röhre zum Auslassen des gegohrenen Saftes. — *B* Schlagküpe mit der Gabel *N* für die Schlagestange und den hölzernen Spunden *XXX*, welche sich in über einander stehenden Röhren befinden. — *C* Ruheküpe. — *L* Treppe. — *K* Satzküpe mit der Aushöhlung *P* am Boden.

längeren Stehen zu Boden setzt. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgelassen und der erhaltene blaue Schlamm, der öfters vorher noch in sogenannten Ruhe- und Satzküpen gesammelt wird, mehrere Stunden mit Wasser gekocht, um vorhandene Fermente zu zerstören. Sodann filtrirt man durch Tücher, presst den Rückstand aus, schneidet die Presskuchen in Stücke und trocknet die letzteren. — Seltener, z. B. auf der Küste Coromandel, werden die Pflanzen nicht sofort verarbeitet, sondern zuvor getrocknet, von den Stengeln befreit und erst, nachdem die Blätter bei längerem Liegen eine bleigraue Farbe angenommen haben, zur Gewinnung des Farbstoffs verwendet. Letzteres geschieht überdies wie nach der anderen Methode. Die grüne Pflanze liefert etwa 0,2 Proc. Indigo.

Fig. 11.



Waid (*Isatis tinctoria*).

b) Verarbeitung des Waids. Der Waid wird heute nur noch an wenigen Orten (in Thüringen, Normandie, Provence) angebaut. Die Blätter werden mehrmals im Jahre gesammelt, zu einem Brei zerquetscht und einige Zeit der Gährung überlassen. Sobald der gewünschte Grad der Reife erreicht ist, formt man den Teig in Ballen (Waidkugeln, Blaukörner) und trocknet dieselben auf Horden. Der Ertrag ist nach Klima und Boden verschieden. Man rechnet im Durchschnitt pro Hektar 20000 kg frische, 5000 kg trockene Blätter und 10000 Waidballen.

c) Darstellung des reinen Indigoblau aus dem rohen käuflichen Indigo. α) 125 g fein gepulverter Indigo und 125 g Traubenzucker werden in einer 6 Liter fassenden Flasche mit heissem Alkohol (75 procentig) übergossen und mit 200 g einer gesättigten Lösung von Natron in Alkohol versetzt. Man füllt sodann die Flasche bis zum Rande mit heissem Weingeist und lässt einige Zeit stehen. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche Indigweiss in Lösung enthält, mittelst eines Hebers abgezogen und der Luft ausgesetzt. Sie absorbirt rasch Sauerstoff und scheidet das Indigblau in kleinen glänzenden Nädelchen ab. Dieselben werden abfiltrirt und mit Alkohol, Salzsäure und Wasser abgewaschen (Fritzsche). — β) Roher, fein gepulverter Indigo wird mit 2 Thln. frisch gelöschtem Kalk gemengt und mit 150 Thln. siedendem Wasser übergossen, dann mit 1,5 Thln. Eisenvitriol versetzt und unter Luftabschluss für einige Stunden an einen warmen Ort

gestellt. Man hebt darauf die alkalische Lösung von Indigweiss ab und lässt dieselbe in verdünnte Salzsäure einfliessen. Beim Schütteln oxydirt sich das abgeschiedene Indigweiss zu Indigblau. Letzteres wird abfiltrirt und mit Wasser, dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwas Schwefel, welcher aus der Reduction des Eisenvitriols durch organische Substanzen herrührt, zu entfernen und getrocknet.

2. Künstlicher Indigo. a) Aus o-Nitrophenylpropiolsäure auf der Faser (veraltet). Ueber die technische Herstellung der o-Nitrophenylpropiolsäure hat P. Friedländer[1] einige Angaben gemacht. Hiernach wird zunächst Zimmtsäureäthyläther durch Einwirkung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auf Zimmtsäure dargestellt und durch Eintragen in die berechnete Menge Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitrirt. Das erhaltene Gemenge gleicher Theile p- und o-Nitrozimmtsäureäthyläther wird mit Alkohol erwärmt. Beim Abkühlen auf 35 bis 40° scheidet sich die Paraverbindung fast vollständig ab, während die Orthoverbindung gelöst bleibt und durch Abdestilliren des Alkohols isolirt wird. Hieraus wird die o-Nitrozimmtsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure dargestellt und durch Zufliessenlassen von Brom unter Umrühren in das Dibromid übergeführt. Letzteres wird durch Stehenlassen mit concentrirter Natronlauge unter Vermeidung jeder starken Erwärmung in o-nitrophenylpropiolsaures Natron umgewandelt, woraus durch Zusatz von verdünnten Säuren die freie o-Nitrophenylpropiolsäure in Form feiner glänzender Krystallchen abgeschieden wird. Letztere wird abfiltrirt und als Paste (von 20 Proc. Trockengehalt) unter dem Namen Propiolsäure in den Handel gebracht. Die weitere Verarbeitung auf Indigo geschieht nach dem Patent Nr. 15516. 1 kg o-Nitrophenylpropiolsäure wird in etwa der halben Gewichtsmenge kalten Wassers vertheilt, mit 0,5 kg kohlensaurem Kali versetzt und nach erfolgter Neutralisation mit 1,5 kg xanthogensaurem Kali sorgfältig gemischt. Die entstandene Mischung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen. Die Farbstoffbildung schreitet schnell vorwärts und ist beendet, wenn keine unveränderte o-Nitrophenylpropiolsäure mehr nachweisbar ist. Das dunkelblaue Product wird dann mit Wasser gewaschen, filtrirt und getrocknet und kann durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, weiter gereinigt werden.

b) Aus o-Nitrobenzaldehyd. Wie bereits oben angegeben, geht der o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Alkali zuerst in das farblose o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon über, welches bei weiterer Einwirkung des Alkalis in Essigsäure und Indigo verwandelt wird.

Was die Ausbeute betrifft, so wurde nach Baeyer und Drewsen[2] aus dem reinen Condensationsproduct durch Zersetzung mit Barytwasser 50 Proc. Farbstoff, d. h. 80 Proc. der Theorie, erhalten, während der o-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung in das Condensationsproduct und Zersetzung desselben in ungereinigtem Zustande mittelst Natronlauge 66 Proc., d. h. 76 Proc. der Theorie, lieferte.

Die Bisulfitverbindung des o-Nitro-β-phenylmilchsäureketons[3]:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH(OH).CH_2.C\begin{cases}CH_3\\OH\\SO_3Na\end{cases}\end{cases} + 3\,H_2O.$$

---

[1] Romen's Journ. (1887) **2**, 164; Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. Berlin 1888. S. 125. — [2] Ber. (1882) **15**, 2861. — [3] D. R.-P. Nr. 73 377.

wird unter dem Namen Indigosalz [K] in den Handel gebracht. Sie wird aufgedruckt und auf der Faser mit Natronlauge in Indigo übergeführt.

c) Aus Phenylglycin-o-carbonsäure nach D. R.-P. Nr. 56273. I. Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right. + CH_2Cl-COOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2-COOH\\COOH\end{matrix}\right. + HCl$$

beim Erhitzen von Monohalogenessigsäure und Anthranilsäure mit oder ohne Gegenwart von Wasser während ein bis zwei Stunden auf ca. 100° C. oder darüber. Bei niedrigerer Temperatur erfordert die Reaction längere Zeit.

Als zweckmässig erweist sich folgendes Verfahren:

6,8 Gewthle. Anthranilsäure und 4,7 Gewthle. Monochloressigsäure werden mit 50 Thln. Wasser zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene Säure scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der erkalteten Lösung körnig-krystallinisch aus. Sie wird von der Mutterlauge getrennt, abgeschleudert und getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man die in Lösung gebliebene Säure. Die Phenylglycin-o-carbonsäure stellt, aus Wasser umkrystallisirt, ein gebliches, krystallinisches, bei ungefähr 198° C. unter Zersetzung schmelzendes Pulver dar. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt stark blau. In kaltem Wasser ist sie nur schwer löslich.

II. Ueberführung der Phenylglycin-o-carbonsäure in Indigo. Erhitzt man die neue Säure oder ein Salz derselben mit überschüssigem Kalkhydrat oder Barythydrat oder Aetzalkali auf Temperaturen über 200° C., so bildet sich eine Leukoverbindung, deren alkalische Lösung an der Luft Indigo abscheidet; in saurer Lösung liefert sie durch Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen der gebräuchlichen Oxydationsmittel ebenfalls Indigo.

Man verfährt folgendermaassen:

1 Thl. Phenylglycin-o-carbonsäure wird mit 3 Thln. Aetzkali und 1 Thl. Wasser in einem Kessel unter Rühren geschmolzen. Bei ca. 200° C. beginnt die Masse sich gelb zu färben. Man erhitzt nun weiter, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt und die Masse leichtflüssig geworden. Hierauf trägt man die Schmelze in ca. 200 Thle. Wasser ein und leitet in die entstandene Lösung so lange einen Luftstrom, als sich noch Indigo abscheidet. Letzterer wird dann auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet.

Statt Luft einzuleiten, kann man auch in der Art verfahren, dass man z. B. die Lösung der Schmelze mit Salzsäure ansauert und dann so lange Eisenchloridlösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von Indigo erfolgt.

Bei Verwendung von Erdalkalien statt Kali- oder Natronhydrat kommt die Masse nicht zum Schmelzen, im Uebrigen ist das Verfahren das gleiche.

Indigblau:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left|\begin{matrix}[1]\,CO\\[2]\,NH\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO\,[1]\\NH\,[2]\end{matrix}\right| C_6H_4.$$

Das Indigblau ist in Wasser, kaltem Methylalkohol oder Aethylalkohol, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, von heissem Alkohol, Amylalkohol, Aceton oder Terpentinöl wird es nur wenig

gelöst, besser von Chloroform oder Eisessig; reichlich wird es von heissem Anilin, Nitrobenzol, Naphtalin oder Phenol aufgenommen und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau mit gelbgrüner Farbe ohne Veränderung. Beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen, wird die Lösung blau, indem Indigblausulfosäure gebildet wird. Eine verdünnte Lösung von Indigblau in Schwefelsäure giebt einen sehr charakteristischen Absorptionsstreifen [1]) zwischen *D* und *d* nach *D* hin schattirt; bei stärkerer Concentration wächst die Absorption rasch nach Grün hin, langsamer nach Roth. Diese Reaction unterscheidet Indigblau sehr bestimmt optisch von Berlinerblau. Wird das Indigblau erhitzt, so verflüchtigt es sich in purpurfarbenen Dämpfen und bildet beim Erkalten stark dichroïtische, blätterige, dem rhombischen System angehörende Krystalle:

$$a:b:c = 0{,}7883:1:0{,}7265;$$

Prismenwinkel $(110):(1\bar{1}0) = 76^\circ 30'$ $(011)\,(01\bar{1}) = 108^\circ$.

Bei gewöhnlichem Druck geht die Sublimation jedoch nicht ohne Zersetzung vor sich; hingegen kann Indigblau bei vermindertem Luftdruck unzersetzt sublimirt werden. Seine Dampfdichte [2]) wurde bei 60 bis 80 mm Druck und ca. 440° im Mittel 9,45 gefunden. Die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ verlangt 9,06.

Reductionsmittel verwandeln das Indigblau zunächst in Indigweiss: $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches in trockenem Zustande eine graulichweisse, seideglänzende Masse bildet. Dasselbe ist in Alkalien, Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und geht durch den Sauerstoff der Luft und Sauerstoff abgebende Reagentien leicht wieder in Indigblau über.

Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure) wird das Indigblau theilweise in Isatin übergeführt. Concentrirte Kalilauge erzeugt beim Kochen Isatinsäure, bei Zusatz von Braunstein Anthranilsäure. Letztere entsteht auch beim Schmelzen von Indigblau mit Aetzkali. Suspendirt man Indigblau in Wasser und leitet Chlor ein, so wird neben anderen Producten Trichlorphenol, Trichloranilin, Chlorisatin und Dichlorisatin erhalten. Brom liefert die entsprechenden Bromproducte. Durch chlorsaures Kali und Salzsäure bildet sich etwas Chloranil.

Handelsproduct. Der im Handel vorkommende Indigo bildet eine feste, blaue Masse von mattem, erdigem Bruch. Die

---

[1]) H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, S. 284; Nördlingen (C. H. Beck) 1877; vergl. Ber. **16**, 2051. — [2]) v. Sommaruga, Ann. (1879) **195**, 312.

verschiedenen Sorten werden nach ihrem Vaterlande benannt. Als die besten Sorten gelten der von Java, Bengalen und Guatemala. Der Indigo von Java (beste Varietät *Java Jacatra*) kommt in flachen oder würfelförmigen Stücken in den Handel; sein Bruch ist rein, die Farbe feurig blau, matt, auf dem Strich glänzend kupferfarben. Er enthält bis 74 Proc. Indigotin. Der Hauptmarkt ist in Amsterdam. Der Bengal-Indigo kommt in Gestalt kleiner, leichter Würfel vor, die mehr oder weniger an der Zunge haften, einen glatten Bruch und beim Reiben mit dem Fingernagel Kupferglanz zeigen. Je nach dem Kupferschein und der Farbe unterscheidet man verschiedene Varietäten, wie Feinblau, Feinviolett, Feinpurpur, Gutviolett, Mittelviolett, Ordinärviolett etc. Der Gehalt an Indigotin ist je nach diesen Sorten wechselnd. Er ist härter als der Java-Indigo. Der Hauptmarkt findet in London statt. Guatemala, der amerikanische Indigo, wird in drei Sorten ausgeführt (Hauptmarkt London), von denen die beste als Flores, die mittlere als Sobre, die geringste als Cortes bezeichnet wird. Der chinesische Indigo, aus *Polygonum tinctorium* (Färberknöterich), welcher gewöhnlich von guter Beschaffenheit ist, kommt in Broden oder in Teigform in den Handel. Geringere Sorten von Indigo sind die von Caracas (oft mit Hohlräumen), Kurpah, Coromandel, Madras, Manilla, Deltaindigo (aus Aegypten), Carolina, St. Domingo u. s. w.

Bestandtheile des rohen Indigos. Der Indigo ist ein Gemenge verschiedener organischer und anorganischer Stoffe. Neben dem Indigblau (Indigotin), welches den färbenden Bestandtheil des Indigos bildet, und von welchem je nach der Güte des Materials 20 bis 90 Proc. vorhanden sein können, enthält er Wasser (3 bis 6 Proc.), mineralische Bestandtheile, die theils von der Fabrikation herrühren, theils absichtlich zugesetzt sein können, wie Kreide, Kalk, Asche, Erde, ausserdem aber noch organische Substanzen, welche bei der Bereitung des Indigos als Nebenproduct auftreten oder aus der Pflanze herstammen. Berzelius fand ausser Indigblau und Aschenbestandtheilen (in unverfälschtem Indigo 4 bis 10 Proc.) hauptsächlich drei Substanzen, welche er als Indigleim, Indigbraun und Indigroth unterschied. Von diesen lässt der Indigleim sich aus dem Indigo mit verdünnten Säuren ausziehen; er ist dem Pflanzenleim ähnlich, löst sich in Wasser und Alkohol, wird durch Gerbsäure gefällt und verhält sich wie Eiweisskörper. Das Indigbraun ist in Alkalien löslich; es soll in denjenigen Indigosorten, bei deren Fabrikation Kalk verwendet wird, in grösserer Menge vorhanden sein. Wird der mit Säuren und Alkalien behandelte Indigo durch Alkohol ausgekocht, so bleibt Indigblau

zurück, während das Indigroth in Lösung geht. Genauere Untersuchungen liegen nur über das Indigblau vor.

Indigometrie[1]).

Der Werth des Indigos hängt im Wesentlichen von dem Gehalt desselben an Indigblau[2]) ab. Es existirt vor der Hand kein genaues und leicht ausführbares Verfahren, diesen Gehalt zu bestimmen. Folgende Methoden geben jedoch annähernd und in den meisten Fällen genügend genaue Resultate.

Mineralische Bestandtheile werden durch Glühen und Wägen der Asche bestimmt. Die Menge derselben ist sehr wechselnd und kann zwischen 4 und 30 Proc. betragen.

Von Verfälschungen ist *Stärkemehl* gefunden worden. Dieses kann entdeckt und annähernd bestimmt werden, wenn man fein zerriebenen Indigo mit Chlorwasser bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, den Rückstand auf ein Filter bringt, auswäscht, trocknet und wägt, oder, wenn man den Indigo mit Wasser auskocht und die filtrirte Abkochung mit Jodlösung versetzt. *Gummi* wird an der schleimigen Beschaffenheit des wässerigen Auszuges erkannt. *Harze* lassen sich durch Alkohol extrahiren. Der Farbstoff des *Blauholzes* ist in Oxalsäure löslich und bildet auf Zusatz von Natriumaluminat zu der Lösung einen blauen Niederschlag. *Berlinerblau* wird durch Kochen mit Natronlauge in gelbes Blutlaugensalz umgewandelt, dessen Vorhandensein durch Eisensalz nachweisbar ist. Indigocarmin (s. u.) ist öfters für Kunden, die den Carmin durch Titriren mit Kaliumpermanganat prüfen, durch Zusatz von *Oxalsäure* verfälscht worden.

Zur Ermittelung des Indigblaus würde die genaueste Methode die sein, den Indigo mit Wasser, Kalilauge, Essigsäure und Alkohol auszukochen und den aus nahezu reinem Indigblau bestehenden

---

[1]) E. v. Cochenhausen, Die Werthbestimmung des Indigos durch chemisch-analytische Methoden und durch Probefärben. Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1888, Nr. 8 bis 10; Mohr, Titrirmethode. 6. Aufl. (neu bearbeitet von A. Classen). S. 799; Bockmann, Chemisch technische Untersuchungsmethoden 2. Aufl. (1888). I, 338; Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen; Pubetz, Praktisches Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei. Berlin 1871, S. 371; J. Persoz, Traité théoretique et pratique de l'impression des tissus (Paris 1846) I, 421 (S. 679; eine Uebersetzung dieses Werkes ist 1852 (Weimar, B. Fr. Voigt) von Ch. Heinr. Schmidt herausgegeben. — [2]) Eine Methode zur Bestimmung von Indigroth (Extraction mit absolutem Alkohol) hat neuerdings Rawson, Chem. News 51, 255; Zeitschr. analyt. Chem. 19, 270 angegeben.

Rückstand — mit Berücksichtigung der Aschenbestandtheile — zu wägen (Berzelius). Diese Methode ist aber zu umständlich. Eine andere besteht darin, den Indigo durch Eisenvitriol und Natronlauge (Pugh) oder Kalk [Ullgreen[1]), Leuchs[2])] oder Traubenzucker, Alkali und Alkohol [Fritzsche[3])] oder hydroschwefligsaurem Natron [Rawson[4])] in Indigweiss, dann letzteres durch Oxydation in Indigblau überzuführen und dieses zu wägen. Ferner ist ein colorimetrisches Verfahren von Houton-Labillardière[5]) vorgeschlagen worden, welches darauf beruht, dass die betreffende Indigosorte in Schwefelsäure gelöst wird und diese Lösung so lange in einem graduirten Gefäss mit Wasser verdünnt wird, bis die Farbenintensität einer Indigolösung von bekanntem Gehalt erreicht ist. Dasselbe ist unsicher, weil die anderen Bestandtheile des Indigos und die in Wasser unlösliche Phönicinschwefelsäure die Farbe der Lösung modificiren. Als ebenso unsicher ist die spectroskopische Werthbestimmung [Vierordt und Krüss[6])] anzusehen. Chevreul hat das Probefärben empfohlen. Hierzu wird 1 g fein geriebener Indigo in 50 g rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 1 Liter verdünnt und zum Färben von Wolle oder Seide benutzt. Diese Methode ist nach E. v. Cochenhausen[7]) zur Werthbestimmung des Indigos am geeignetsten, weil auf diesem Wege nicht nur die Ermittelung der Ausgiebigkeit, sondern auch der Reinheit und der Nüance der Farbe möglich ist. Ausserdem sind mehrere Titrirmethoden, welche auf der Zerstörbarkeit des Indigblaus durch Oxydationsmittel beruhen, in Vorschlag gebracht worden. Der Indigo wird hierzu in jedem Falle zunächst durch Erwärmen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in Lösung gebracht. Von Oxydationsmitteln wurden Chlorwasser, Chlorkalk (Schlumberger), chlorsaures Kali und Salzsäure [Bolley[8])], Kaliumdichromat und Schwefelsäure [Penny[9])], Kaliumpermanganat [Mohr[10])], rothes Blutlaugensalz [Ullgreen[11])] empfohlen. Die zu untersuchende Lösung wird mit einer anderen von bekanntem Gehalt verglichen. Diese Methoden sind deshalb unsicher, weil der Gehalt an Indigblau gewöhnlich zu hoch ge-

---

[1]) Dingl. **179**, 457. — [2]) J. pr. Ch. **105**, 107. — [3]) Die Methode von Fritzsche ist kürzlich wieder von Rau empfohlen worden; vergl. Am. Soc. Journ. (1885) **7**, 16; Mohr's Titrirmethode (1886), 6. Aufl., S. 804; E. v. Cochenhausen, loc. cit. — [4]) Chem. News **51**, 255; E. v. Cochenhausen, loc. cit. — [5]) Dingl. **27**, 54; **40**, 448. J. pr. Ch. **66**, 193; nach Ullgreen (Wagner's J. 1865, S. 650) giebt diese Methode ganz unbrauchbare Resultate. — [6]) Vergl. Wolff, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1877, S. 65; 1884, S. [illegible]; Romen's Journ. 1886, S. 20. — [7]) loc. cit. — [8]) Dingl. **119**, 114. — [9]) Ibid. **128**, 208; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1864, S. 250. — [10]) Dingl. **132**, 109; Titrirmethode 6. Aufl., S. 806. — [11]) Dingl. **179**, 457.

funden wird; dagegen fallen die Resultate bei den Reductionsmethoden zu niedrig aus.

Das Färben mit Indigblau.

Die Faser kann nach verschiedenen Methoden durch Indigoblau gefärbt werden. Das Küpenblau wird dadurch hervorgebracht, dass man Indigoblau zu Indigweiss reducirt, die Faser in die wässerige, alkalische Lösung des letzteren (Küpe) taucht und das Indigblau sich durch Oxydation an der Luft auf der Faser bilden lässt. In ähnlicher Weise kann bei Druck verfahren werden, indem Niederschläge von reducirtem Indigo aufgedruckt werden. Durch die Entdeckung des künstlichen Indigos aus o-Nitrobenzaldehyd ist überdies noch ein anderer Weg gegeben, Indigblau direct auf der Faser hervorzubringen, indem man die Zeuge mit einer Lösung von Indigosalz (s. S. 369) bedruckt und nach dem Trocknen in Natronlauge taucht.

Verschieden von diesen Methoden, nach denen Indigblau selbst auf die Faser gebracht wird, ist das Färben mit Sächsischblau. Bei diesem wird Indigo in das Natronsalz der Disulfosäure (Indigocarmin) übergeführt und letzteres mit der Faser in Berührung gebracht. Ist die Faser (Wolle) vorher mit Alaun, Baryt- oder Zinnsalz gebeizt, so wird auf ihr das Thonerde-, Baryt- oder Zinnsalz der Indigoblaudisulfosäure abgelagert.

Das Sächsischblau (*bleu de Saxe*, *saxon blue*), 1740 von dem Bergrath Barth zu Grossenhayn im Königreich Sachsen entdeckt, dient vorzugsweise zum Färben von Wolle und Seide. Es ist einfacher, leichter und rascher zu erzeugen als das Küpenblau und liefert lebhaftere, aber weniger echte Farben. Man verwendet es besonders zu lichten und gemischten Farben. Ueber seine Darstellung siehe bei Indigblausulfosäuren.

Das Küpenblau ist das ältere Verfahren und hat seinen Namen von dem Gefäss (Küpe = Kufe), in dem die Verwandlung des unlöslichen Indigblaus in das lösliche Indigweiss, sowie das Eintauchen des Zeuges vorgenommen wird. Es ist zwar echter als das Sächsischblau, wird von der Faser jedoch allmählich abgerieben, so dass sich küpenblaue Gewebe leicht weiss tragen. Mit Küpenblau werden Baumwolle, Leinen, Wolle und Seide gefärbt.

Die Bereitung der alkalischen Lösung von Indigweiss (Küpe, *cuve*, *vat*), deren man sich zum Färben bedient, geschieht durch Behandeln von fein zertheiltem, mit Wasser gemahlenem Indigblau mit Wasserstoff in statu nascendi in Gegenwart von Alkalien. Je

nach der Temperatur und den angewendeten Reductionsmitteln werden verschiedene Arten von Küpen unterschieden. Die benutzten Alkalien sind Kalk, Ammoniak, Potasche und Soda.

Zu den kalten Küpen gehören:

1. die Vitriolküpe (Ferrosulfatküpe),
2. die Zinkstaubküpe,
3. die Sulfitküpe,

zu den warmen oder Gährungsküpen:

4. die Waidküpe,
5. die Soda- oder Potaschenküpe,
6. die Harnküpe.

Hiervon sind die kalten, meistens mit metallischen Reductionsmitteln erhaltenen Küpen leichter zu handhaben als die Gährungsküpen, bei welchen die Reduction des Indigblaus durch gährende organische Substanzen (Waid, Krapp, Kleie, Runkelrüben, Harn etc.) bewirkt wird. Die Gährungsküpen werden besonders beim Färben von Wolle und Seide angewendet. Sie liefern (namentlich die Waidküpe) schönere und haltbarere Farben, als die kalten Küpen, die vorzugsweise für Baumwolle und Leinen dienen. Bei allen Arten der Küpenfärberei wird die zu färbende Faser ein- oder mehrmals in die klare Lösung von Indigweiss nach Enfernung der oben ausgeschiedenen Haut von Indigblau (Blume) eingetaucht und dann der Luft ausgesetzt, wobei das Indigblau durch Oxydation hervorgerufen wird.

Ueber die Bereitung verschiedener Indigküpen[1]) mögen hier folgende Angaben gemacht sein.

Für eine Vitriolküpe giebt Spirk folgendes Beispiel:

2 kg Indigo werden fein gerieben, mit
8 „ gelöschtem Kalk und einer Lösung von
8 „ kupferfreiem Eisenvitriol

in Wasser versetzt, umgerührt und unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen. Diese Mischung (der Küpenansatz) wird hierauf mit einigen Kilogrammen gelöschtem Kalk in ein bis über die Mitte mit Flusswasser gefülltes Fass gebracht und 12 Stunden zum Absetzen stehen gelassen. In der Küpe wird dann die vorher in Sodalauge ausgekochte und gespülte Baumwolle in Mengen von 1 kg umgenommen, dann abgerungen und an der Luft vergrünen gelassen. Das Verfahren wird fortgesetzt, bis die Küpe nicht mehr

---

[1]) Vergl. auch Hummel Knecht, Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern S. 205.

färbt, alsdann die Küpe umgerührt, 12 Stunden absetzen gelassen und die Waare rückwärts gefärbt, d. h. die hellste Nüance zuerst, die dunkleren danach. Zu sehr dunkler Farbe wird die Operation, so lange es nöthig ist, wiederholt. Um ein Stück Baumwollenzeug von 33 m dunkelblau zu färben, braucht man 150 bis 200 g Indigo.

Die in der Baumwollenfärberei vielfach angewendete, von Leuchs eingeführte Zinkstaubküpe ist der Vitriolküpe sehr ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, dass man Zinkstaub statt Eisenvitriol benutzt. Man verwendet z. B. auf 1000 Liter Wasser 30 kg Soda, 2 kg angeriebenen Indigo, 15 kg Zinkstaub, 15 kg Ammoniak und 1,5 kg kohlensaures Ammoniak.

Es werden auch folgende Ansätze für Zinkstaubküpe empfohlen: 10 g Indigo, 5,5 g Zinkstaub und 22 g gebrannter Kalk oder 10 g Indigo, 5 g Zinkstaub, 10 g Kalk und 35 g Natronlauge von 8° Bé.

Die Sulfitküpe wird aus Zinkstaub, Natriumbisulfit und Indigo angesetzt.

Von den warmen oder Gährungsküpen ist die Waidküpe[1]) oder Pastelküpe (Pastel ist die beste Sorte Waid im südlichen Frankreich) die wichtigste. Sie giebt die glänzendsten, sattesten und haltbarsten Farben unter allen Küpen. Der Waid diente früher allein zum Blaufärben; heute wird er nur zum Ansetzen der Küpe benutzt. Indem er in Gährung kommt, reducirt er das Indigblau zu Indigweiss, welches sich in dem beigegebenen Kalkwasser auflöst. An Stelle des Waids können auch Runkelrüben dienen. Die Gefässe, in denen die Waidküpe angesetzt wird, sind runde oder viereckige Kessel aus Kupfer oder Eisen, auch mit Cement überkleidete Gruben oder Holzbottiche und öfters von bedeutenden Dimensionen (200 bis 400 hl), da die Gährung kleiner Flüssigkeitsmengen nicht gut zu reguliren ist. Sie enthalten in geringer Höhe vom Boden ein Netz (Trift) aus starken, an einem eisernen Rahmen befestigten Stricken, damit das zu färbende Zeug nicht den Bodensatz (Mark) berühre. Soll z. B. eine Küpe von 60 hl angesetzt werden, so wird das Gefäss bis auf 20 cm vom Rande mit Wasser gefüllt und dieses bis auf ungefähr 75° erwärmt. Dann bringt man 75 kg vorher aufgeweichte Waidkugeln und 6 kg gemahlenen Indigo hinzu, rührt tüchtig um und streut auf die Oberfläche der Küpe 3 kg Krapp, 6 kg Kleie und 2 kg gebrannten, an der Luft zu Pulver zerfallenen Kalk. Die Küpe wird mit einem Deckel

---

[1]) L. Benoist (*Etude sur la fermentation dans les cuves d'indigo*, Paris 1885) bestätigte schon die von Pasteur aufgestellte Behauptung, dass die Gährung, welche zu der Lösung des Indigo in der Waidküpe führt, nicht, wie man früher annahm, durch eiweissartige Stoffe, sondern durch mikroskopische Thierchen hervorgebracht wird.

und mit Strohmatten und Wolldecken bedeckt, um die Abkühlung der Flüssigkeit zu verzögern. Man lässt stehen und rührt alle drei Stunden um, bis endlich zum Zeichen, dass die Reduction des Indigos begonnen, blaue Adern auf der Oberfläche zum Vorschein kommen. Durch Zusatz von Kalk wird die Gährung geregelt. Die Güte der Küpe wird durch einen Musterlappen (Stahl) geprüft. Bei richtiger Führung besitzt die Flüssigkeit eine schöne, goldgelbe Färbung und der auf der Oberfläche abgeschiedene, von blauen Adern durchzogene und mit kupferglänzenden Flecken versehene Schaum, die Blume (*fleur de cuve, flower*), ist von einer blauen Farbe. Durch Fehler in der Beaufsichtigung entstehen Krankheiten der Küpe. Hierzu gehören das Scharfwerden oder Verschwärzen (bei zu grossem Ueberschuss von Kalk), das Durchgehen (faulige Gährung des Waids bei Mangel an Kalk) und das gebrochene Grün (bei ungenügender Reduction des Indigos).

Bei der Soda- oder Potaschenküpe (indischen Küpe) wendet man an Stelle des Kalks Soda oder Potasche und an Stelle des Waids Krapp und Kleie an. Auf 10 kg Indigo werden z. B. 20 kg Potasche (oder 18 kg calcinirte Soda), 2 kg Kleie, 6 kg Krapp und 20 bis 25 hl Wasser genommen. Die Küpe wird auf einer Temperatur von 40 bis 45° erhalten.

Die Harnküpe wird aus gemahlenem Indigo (1 kg) und faulendem Harn (3 hl) dargestellt. Durch die Fäulniss des Harns erfolgt die Reduction des Indigblaus zu Indigweiss, welches sich dann in dem durch Zersetzung des Harnstoffs gebildeten Ammoniak auflöst. Die Harnküpe findet nur beschränkte Anwendung.

Indigodruckverfahren.

1. Natürlicher Indigo. Es ist schwierig, den Indigo als Druck- oder Dampffarbe auf der Faser zu befestigen. Erst neuerdings ist dieses nach dem Schlieper- und Baum'schen Verfahren in genügender Weise gelungen.

Die Einzelheiten dieses Verfahrens[1]) sind folgende:

Man mahlt während zwei Tagen nachstehende Indigomischung:

25 kg Indigo,
100 Liter Wasser,
50 „ Natronlauge von 1,35 spec. Gew.,
58,33 kg festes Aetznatron.

[1]) Bulletin de Mulhouse (1883) 53, 589, 600; Dingl. (1884) 250, 273; Industrieblätter 1884, S. 9, vergl. D. R. P. Nr. 20580 von Ribbert.

Der weichere Java-Indigo eignet sich hierzu besser und giebt beim Drucke vorzüglichere Resultate wie die zwar an Indigotin reicheren, aber härteren bengalischen Sorten. Es ist darüber zu wachen, dass die durch die Auflösung des kaustischen Natrons hervorgerufene Temperaturerhöhung beim Mahlen 40° nicht übersteigt. Die Mischung hält sich gut und giebt sogar nach einiger Zeit ein besseres Ergebniss.

Die Druckfarben bestehen aus:

	Dunkelblau	Mittelblau	Hellblau
British Gum	3 kg	3 kg	3 kg
Maisstärke	1,5 „	1,5 „	1,5 „
Wasser	3,75 „	3,75 „	3,75 „
Natronlauge 1,35 spec. Gew.	16 „	28 „	40 „
Indigomischung	30 „	18 „	6 „

Dunkelblau hält 55,5 g Indigo in 1 kg Farbe
Mittelblau „ 33,3 „ „ „ 1 „ „
Hellblau „ 11,1 „ „ „ 1 „ „

Der British Gum, von Higgin, Lloyd und Co. in Manchester geliefert, ist 2/3 gebrannte Maisstärke. Die Anwendung eines guten Verdickungsmittels ist von besonderer Wichtigkeit. Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, eignet sich unter allen Stärkesorten die Maisstärke am besten für diese Farben, was der Entstehung von Aparatin unter der Einwirkung des Alkalis zuzuschreiben ist. Man mischt innig bis zur vollständigen Gleichmässigkeit der Masse British Gum, Maisstärke sowie Wasser und fügt hierzu langsam, zuerst halbliterweise, dann literweise die Natronlauge unter fortwährendem gutem Umrühren. Diese Arbeit beansprucht eine Stunde, nach welcher man die Indigomischung zugiebt und auf dem Wasserbade unter Rühren auf 55° erwärmt; dann lässt man rasch erkalten.

Die Farbe kann am folgenden Tage, wenn sie sich gelatineartig verdickt hat, zur Verwendung kommen. Ist sie lange Zeit der Kälte ausgesetzt gewesen oder sonst während Monaten nicht gebraucht worden, so soll sie vor dem Drucke leicht aufgewärmt werden.

Die Vorbereitung des Gewebes, auf welches die Farbe gedruckt wird, geschieht durch Klotzen in einer Lösung von Traubenzucker: 250 g auf ein Liter (7,5 bis 8° B.).

Bei der Fabrikation sind als wichtigste folgende Punkte in Betracht zu ziehen: Das in Traubenzucker präparirte Gewebe soll gut getrocknet werden, so dass der Traubenzucker möglichst wenig Wasser zurückhält. Die Farbe soll dick sein und leicht aufgedruckt werden, damit sie möglichst auf der Oberfläche des Zeuges bleibt,

dass auf dem Stoffe so zu sagen zwei Lagen vorhanden sind, die eine aus Glucose, die andere aus Indigofarbe bestehend. Schnelles Trocknen muss dem Drucke folgen, was leicht auszuführen ist, da die Farbe wenig Wasser enthält. Doch soll zu starkes Trocknen, welches zu einem grünlichen Farbentone führen würde, vermieden werden und ist es vorzuziehen, noch etwas Feuchtigkeit im Gewebe zu belassen. Man trocknet mit 60 bis 70° warmer Luft unter Anwendung Roots'scher Gebläse. Von Wichtigkeit ist es, die Einwirkung des Traubenzuckers auf die Farbe nach dem Drucke zu verhindern; solche soll erst beim Dämpfen stattfinden.

Unmittelbar auf den Druck folgt das Durchnehmen der Stücke während 15 bis 20 Secunden durch einen kleinen continuirlichen Dampfkasten. Diese Zeit genügt zur vollständigen Reduction des Indigos. Längerer Aufenthalt würde seine Zersetzung zur Folge haben. Der Dampfkasten soll so klein wie möglich sein; er befindet sich auf einem Behälter mit siedendem Wasser, durch welches der Dampf aus einer den Behälter bedeckenden Dampfplatte streicht. Man braucht sauerstofffreien Dampf. Die Luft, welche die Stücke mit sich bringen, kann bei dem starken, sich in dem kleinen Raume fortwährend erneuernden Dampfstrome nicht zur Wirkung kommen. Nach dem Dämpfen gehen die Stücke zwei Minuten lang durch eine Rollenkufe, durch welche kaltes Wasser strömt, und werden gewaschen.

Fehler, welche man begeht, sei es bei der Präparation, sei es beim Trocknen oder beim Dämpfen, rächen sich durch eine Verminderung des Endergebnisses um 50 bis 100 Proc. Gefällter Schwefel liefert die einzige gute Schutzpappe unter dem neuen Dampfblau[1]. 150 g Schwefel auf 1 Liter Verdickungsmittel reserviren auch das dunkelste Blau. Die gelbe Reserve besteht aus 220 g Chlorcadmium, 140 g gefälltem Schwefel und 1 Liter Verdickungsmittel[2]. Die rothe Reserve besteht aus essigsaurer Thonerde, Zinnsalz, gebrannter Stärke und 150 g Schwefel auf 1 Liter, bei Chamois und anderen gewöhnlichen Farben aus 130 bis 140 g Schwefel auf 1 Liter Verdickungsmittel.

---

[1]) Rothes Blutlaugensalz möchte wohl ebenso gut wirken da, wo es sich nur um Weiss handelt, was durch die schnelle Zerstörung, welche der Indigo in seiner Gegenwart und derjenigen des Aetznatrons erleidet, gestützt wird.

[2]) Das im aufgedruckten Indigo enthaltene Natron bildet hierbei Schwefelnatrium, welches das Cadmium sulfurirt. Diese Darstellung erinnert an die von H. Schmid vorgeschlagene Erzeugung von Dampfcadmiumgelb durch Einwirkung von einem alkalisches Natriumarsenit bildenden Gemenge von essigsaurem Natrium und arseniger Säure auf mit Schwefel gemischtes Cadmiumnitrat.

Zur Darstellung von Hellblau druckt man auf das mit Traubenzucker getränkte Gewebe Natronlauge von 1,35 spec. Gew. mit British Gum und Maisstärke verdickt, dämpft 15 Secunden, trocknet und klotzt mit dem Rouleau die Indigofarbe auf. Der Traubenzucker erleidet hierbei durch den Einfluss des Aetznatrons eine Zersetzung, so dass die Farbe sich nur theilsweise — bis zu Hellblau — entwickeln kann. Die Weiss-, Gelb-, Chamois- und Hellblaureserven lassen sich leicht erhalten; hingegen muss die Rothreserve, insofern man keine Einrichtung zur schnellen Entfernung des Natrons besitzt (zur Zerstörung gebildeten Natriumaluminats), durch ein Salmiakbad genommen werden.

Auf türkischroth gefärbtem oder in Türkischrothmordant gebeiztem Grunde lassen sich leicht Indigoätzfarben anwenden und erhält man hierbei einige sehr hübsche Artikel.

Türkischrothbeize: Man erwärmt drei Stunden lang 40 kg trockenes Thonerdehydrat[1]) mit 64 Liter Natronlauge von 35° B. und verdünnt hierauf mit Wasser auf 300 Liter, dann neutralisirt man mit 8 Liter Salzsäure von 1,15 spec. Gew. und fügt Wasser bis zu einem Volumen von 620 Liter hinzu.

Die Beize zum Klotzen wird folgendermaassen hergestellt: 4 Liter obiger Beize werden mit 1 Liter Wasser verdünnt. Das damit geklotzte Gewebe wird auf der Trommel getrocknet, wobei es sich gelb färbt; doch nimmt es beim Verhängen in einer Oxydationskammer wieder seine ursprüngliche Farbe an. Die Stücke werden bis zum folgenden Tage sich selbst überlassen, worauf man sie in einer Rollenkufe durch kaltes Wasser zieht, dann gut wäscht und endlich durch ein lauwarmes Kreidebad nimmt, um das Natriumbi- oder -trialuminat in Calciumaluminat überzuführen. Diese zum Färben nunmehr fertige Beize erträgt ein achtgrädiges Schwefelsäurebad, ohne viel von ihrer Kraft einzubüssen; ebenso verhält sich das damit erzeugte Roth. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Fabrikation der Indigoätzartikel.

Indigo auf Türkischroth: Das auf oben angegebene Weise gebeizte Gewebe, gefärbt oder nicht, wird in Traubenzucker präparirt und die Indigofarbe darauf gedruckt. Dann dämpft man, wäscht, oxydirt einige Minuten an der Luft, zieht durch Schwefelsäure von 8° B. während 10 bis 20 Secunden, wäscht, nimmt durch schwache Soda und wäscht wiederum. Die geäzten türkischrothen Stücke werden kochend geseift. Das unter dem Indigo befindliche Alizarin löst sich ab, und das Blau erscheint.

---

[1]) Im Zustande grosser Reinheit geliefert von der Nienburger chemischen Fabrik in Nienburg a. d. W.

Weiss auf Türkischroth und Indigoblau: Man druckt die dunkle Indigofarbe und eine concentrirte Natronlauge und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben.

Man kann auch auf die Türkischrothbeize concentrirte Natronlauge drucken, zur Zerstörung des Traubenzuckers dämpfen, trocknen und die Indigofarbe aufdrucken. Da, wo die letztere auf das vorher gedruckte Weiss fällt, bildet sich das Hellblau.

Auf demselben Princip beruht das im Patent Nr. 20586 von Julius Ribbert beschriebene Indigodruckverfahren.

2. Künstlicher Indigo. Zur Hervorbringung von Indigo auf der Faser aus o-Nitrophenylpropiolsäure und xanthogensauren Salzen beim Druck wurden folgende Vorschriften empfohlen:

1 kg Stärkekleister von 150 g Stärke im Liter,
400 „ o-Nitrophenylpropiolsäure (25procentige Paste),
50 „ feingepulverter Borax.

Man vermischt zuerst die o-Nitrophenylpropiolsäure mit dem Borax, trägt das Gemisch in den Kleister ein, erwärmt gelinde und lässt unter Umrühren erkalten. Vor dem Drucken fügt man 150 kg xanthogensaures Natrium hinzu.

Nach einer anderen Vorschrift werden

1 kg Stärkekleister,
560 g o-Nitrophenylpropiolsäure,
140 „ Borax und
210 „ xanthogensaures Natrium

angewendet.

Hiermit erhielt man ganz dunkle Töne. Wünscht man hellere Nüancen, so cupirt man die ursprüngliche Farbe mit Stärkekleister, dem auf das Liter 100 g Xanthogenat zugesetzt sind. Die Farbe muss sofort nach der Herstellung aufgedruckt werden, da sie sich schon nach einigen Stunden zersetzt.

Anwendung der gemischten Indophenol-Indigoküpe.

Seit einiger Zeit wird auch eine gemischte, aus Indophenol und Indigo angesetzte Küpe angewendet, welche die Vortheile beider Farbstoffe ohne deren Nachtheile besitzen soll. Das von Durand Huguenin u. Co. empfohlene Verfahren[1]) ist das folgende:

---

[1]) Chemikerzeitung 1889, Nr. 13; Färberei-Musterzeitung (1889) 38, 158.

Man stellt zuerst eine concentrirte Mischküpe dar, nach folgender Vorschrift.

Concentrirte Mischküpe.

66 l mit Wasser angeriebener Indigo, entsprechend 20 kg festem Indigo,
6,6 kg Indophenol,
96 „ Natriumbisulfit von 39 bis 40° B.,
13,2 „ Zinnsalz ($SnCl_2 + 2H_2O$),
660 l Wasser

werden gemischt, während einer Stunde tüchtig durchgerührt und nachher mit 52 Liter Aetznatron von 38° B. versetzt. Man rührt nochmals tüchtig durch und lässt alsdann bis zum nächsten Morgen stehen. Die so erhaltene „concentrirte Küpe" wird alsdann in die Färbeküpe gegossen, welche 5500 Liter Wasser und 340 Liter Hydrosulfitlösung enthält. Die Küpe wird tüchtig durchgerührt und die Waare nachher wie gewöhnlich ausgefärbt.

Die Färbeküpe muss während des Färbens immer auf constanter Stärke erhalten werden. Man erreicht dieses leicht, indem man durch ein Trichterrohr concentrirte Küpenlösung, welche man separat dargestellt hat, einfliessen lässt. Am Abend giebt man etwas Hydrosulfitlösung in die Küpe, um die Oxydation während der Nacht zu verhindern. Die Hydrosulfitlösung wird dargestellt durch langsames Eintragen von 160 g Zinkstaub, 200 g Zinnsalz in 1 Liter Bisulfit von 39 bis 40° B. und 4 Liter Wasser. Man rührt gut um, verdünnt mit Wasser und fügt endlich noch 640 ccm Aetznatronlauge von 38° B. hinzu.

Die mit Indigo-Indophenol angesetzten Küpen arbeiten also continuirlich und können sehr lange dienen, da sich in ihnen fast kein Bodensatz bildet. Nach dem Färben ist es gut, zur vollständigen Oxydation des Indophenols, die Waare durch ein kaltes Chrombad zu ziehen, welches 2½ bis 3 Proc. Bichromat enthält.

Baumwolle im Strang wird in der „gemischten Küpe" wie in der Indigoküpe ausgefärbt. Wolle färbt man warm wie in der gewöhnlichen Indigo-Hydrosulfitküpe. Die Ersparniss an Indigo bei obigem Färbeprocesse ist eine nicht unbedeutende. Im Grossen ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass 100 kg Indigo durch ca. 55 kg Indigo und 18 bis 19 kg Indophenol ersetzt werden können. Da das Indophenol billiger als Indigo ist, so hat man im Minimum eine Ersparniss von 25 Proc.

Die erhaltenen Nüancen sind lebhafter als wie die mit Indigo allein gefärbten, und die gemischte Küpe hat den Vortheil, auch

die sogenannten todten Fasern anzufärben, was der Indigo allein nicht thut.

Die mit Indigo-Indophenol gefärbten Stücke können in der gleichen Weise, wie das Indigoblau, geätzt werden, nur muss man den Chromätzpapp etwas stärker nehmen.

Gute Resultate erhält man nach folgender Vorschrift: Man druckt einen Aetzpapp, bestehend aus 10 kg Kaliumbichromat, 10 Liter gebrannter Stärkelösung, 7½ Liter Ammoniak von 20 bis 21° und 3 kg Pfeifenerde, und passirt nachher in der gewöhnlichen Art durch ein Bad von Schwefelsäure und Oxalsäure bei 50 bis 55° während ½ bis ¾ Minute.

Für bunten Aetzdruck verwendet man die beim Indigo gebräuchlichen Albuminfarben, indem man ebenfalls, obiger Vorschrift entsprechend, die Menge des Chromats erhöht.

Weitere Verbesserungen dieser gemischten Küpe wurden nach E. Nölting[1]) von Horace Köchlin und G. Galland eingeführt. Dieselben bestehen in Folgendem:

Concentrirte Stammküpe. Es hat sich als vortheilhaft herausgestellt, das Indophenol mit dem Indigo in der Mühle zusammenzureiben, um so eine bessere Mischung zu erreichen. Man übergiesst 10 kg guten Indigo mit 33 Liter warmen Wassers, lässt 24 Stunden einweichen, giebt alsdann 2 Liter Aetznatron von 38° B. hinzu, rührt tüchtig durch und bringt dieses Gemisch mit 3,3 kg Indophenol in die Mühle, welche man 12 bis 24 Stunden gehen lässt. Je länger man mahlt, um so besser vollzieht sich nachher die Reduction. Man giesst das Gemenge sodann in ein Fass von 500 Liter, fügt 48 Liter Bisulfit von 40° B. hinzu, rührt tüchtig und trägt nach und nach 9 kg Zinkstaub ein, die mit ca. 10 Liter Wasser angerührt sind. Man rührt das Ganze ca. ½ Stunde ordentlich durch, setzt nach und nach (literweise) 30 Liter Aetznatron von 38° B. hinzu und füllt endlich mit Wasser bis auf 500 Liter auf. Wie man sieht, ist die Stammküpe jetzt etwas verdünnter wie früher, wo auf die doppelte Quantität Indigo und Indophenol nur 600 Liter Wasser genommen wurden.

Färbeküpe für dunkle Blaus. Für eine Küpe von 5000 Liter nimmt man den Inhalt von zwei Stammküpen von 10 kg Indigo und 3,3 kg Indophenol. Man füllt zunächst 4000 Liter Wasser ein, welchem man eine aus 2 kg Zinkstaub, 12½ Liter Bisulfit von 40°, 8 Liter Aetznatron und 25 Liter Wasser bereitete

---

[1]) Chemikerzeitung (1889) 45, 725; vergl. A. Kertesz, ibid. (1889) 39, 626, Färberei-Musterzeitung (1889) 38, 227.

Hydrosulfitlösung zugesetzt hat, giesst dann die zwei Stammküpen ein, rührt durch, lässt absetzen und färbt in der klaren Lösung aus.

Gewöhnlich werden die Stücke in Partien von je 30 Stück von 100 m ausgefärbt und dreimal passirt. Da während der drei Passagen 250 g Indigo von einem Stück absorbirt werden, giebt man nach jeder Passage 4 Liter Stammküpe in das Färbebad, also für die 30 Stücke 120 Liter. Die Stücke bleiben zwei Minuten in der Küpe und oxydiren sich nachher während etwa vier Minuten an der Luft.

Nach der dritten Passage wird kalt chromirt, in einer Roulettenküpe mit 2 g Bichromat im Liter während einer Minute gewaschen und auf den Tambours getrocknet.

Wenn die Küpe den ganzen Tag gearbeitet hat, muss sie wieder mit etwas Hydrosulfitlösung aufgefrischt werden. Die Menge bestimmt man durch einen Färbeversuch im Kleinen.

Mit drei Passagen erzielt man ein ganz dunkles Blau. Für hellere Blau arbeitet man in ganz ähnlicher Weise, nur giebt man statt zwei Stammküpen nur eine oder selbst nur eine halbe, je nach der gewünschten Nüance, in das Färbebad.

Das dunkle Blau, welches man durch drei Passagen in der gemischten Küpe erhält, wobei das einzelne Stück 250 g Indigo und 83 g Indophenol absorbirt, brauchte früher 400 g Indigo.

Substitutionsproducte des Indigblaus.

Das Indigblau liefert mit Salpetersäure, mit Chlor oder Brom keine Substitutionsproducte, sondern wird durch diese Reagentien zum Theil in Isatin, resp. gechlorte oder gebromte Isatine und Chlor- resp. Bromderivate des Anilins und Phenols umgewandelt. Schwefelsäure hingegen führt das Indigblau in Sulfosäuren über. Es ist jedoch auf Umwegen, nämlich aus Substitutionsproducten des o-Nitrobenzaldhyds[1]) oder Isatins[2]), gelungen, Chlor-, Brom- und Nitroderivate des Indigblaus und aus letzteren durch Reduction Amidoderivate des Farbstoffs zu erhalten.

Indigblausulfosäuren.

Indigblau löst sich in kalter, gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung auf, bei längerer Einwirkung, beim Erwärmen, bei Anwendung rauchender Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren. Hierbei wird zuerst eine Monosulfosäure gebildet, bei

[1]) Ber. (1884) 17. 772. — [2]) Ibid. (1879) 13. 1515.

weiterer Einwirkung entsteht Indigblaudisulfosäure. Wendet man einen grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure an und erhitzt man stärker, so entsteht die wenig untersuchte sogenannte Indigblauunterschwefelsäure. Hier sind nur die beiden ersten Säuren beschrieben. Zu ihrer Darstellung dienen nur gute Indigosorten.

Indigblaumonosulfosäure[1]: $C_{16}H_9(SO_3H)N_2O_2$.

Diese Verbindung, die auch als Phönicinschwefelsäure, Indigpurpur oder Purpurschwefelsäure bezeichnet wird, entsteht beim Digeriren von 1 Thl. fein gepulvertem Indigo mit 20 Thln. gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure. Beim Eingiessen in Wasser wird sie in rothen Flocken erhalten. Sie ist reichlich in Alkohol und reinem Wasser löslich, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Ihre Salze sind in Wasser schwer löslich.

Indigblaudisulfosäure: $C_{16}H_8(SO_3H)_2N_2O_2$,

auch Cörulinschwefelsäure genannt, entsteht bei längerer Einwirkung von 15 bis 20 Thln. gewöhnlicher, oder besser 7 bis 8 Thln. rauchender Schwefelsäure auf Indigblau.

Das Reactionsproduct enthält Indigblaumonosulfosäure, Disulfosäure, Indigblauunterschwefelsäure und Schwefelsäure, welche, wie folgt, getrennt werden. Man giesst in 50 Thle. Wasser und filtrirt. Die Monosulfosäure bleibt zurück. Die Lösung wird mit gereinigter Wolle behandelt, welche die Disulfosäure und Indigblauunterschwefelsäure aufnimmt und sich blau färbt. Durch Auswaschen mit Wasser wird die Schwefelsäure entfernt, und darauf die Wolle mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die beiden Säuren in Lösung gehen und die Wolle fast ganz entfärbt wird. Die Lösung der Ammoniaksalze wird bei 50° eingedampft und der trockene Rückstand mit Alkohol von 0,833 übergossen. Dabei geht das indigblauunterschwefelsaure Salz in Lösung, während indigblaudisulfosaures Ammoniak zurückbleibt. Man löst letzteres in Wasser auf, fällt mit Bleiacetat und zersetzt das erhaltene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Es entsteht so eine gelbe oder fast farblose Flussigkeit, welche an der Luft schnell blau wird, und aus der beim Verdunsten bei 50° Indigblauschwefelsaure in Form einer schwarzblauen, amorphen Masse erhalten wird.

Die Indigblaudisulfosäure ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Der wässerigen Lösung wird sie durch Wolle, Thierkohle oder Holzkohle vollständig entzogen. Bei der Reduction geht sie in Indigweissschwefelsäure, bei der Oxydation in Isatinschwefelsäure über. Ihre Salze sind in Wasser meistens schwer löslich. Das Kalisalz kam früher als Indigcarmin, lösliches Indigblau, Sächsischblau in den Handel. Jetzt wird unter denselben Namen

[1] Crum, Berzelius' Jahresb. 4, 189.

das Natronsalz verkauft. Es wird durch Ausfällen der Lösung der Säure mit Kochsalz oder Soda erhalten und durch Auswaschen, Abpressen, Auflösen in Wasser und Aussalzen gereinigt.

Der Indigcarmin wird in der sogenannten Sächsischblaufärberei angewendet. Wolle wird vorher mit Alaun oder Chlorbaryum und Weinstein, oder mit Zinnlösung gebeizt und dann in ein auf 75° erwärmtes Bad gebracht, welchem die nöthige Menge von Sächsischblau, je nach der gewünschten Nüance, zugesetzt ist. Es bildet sich dabei auf der Faser das Thonerde-, Baryt- oder Zinnsalz der Indigblaudisulfosäure. — Seide wird in heissem Wasser eingeweicht, in dem lauwarmen, mit Sächsischblau versetzten Bade durchgenommen, ausgeklopft und ausgewaschen.

Indirubin, Indigpurpurin[1]):

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.COCO—NH \\ NH—C=C—C_6H_4 \end{array}.$$

Dieser mit Indiglau isomere Körper entsteht neben dem letzteren bei der Zersetzung des Indicans und ist daher auch im käuflichen Indigo enthalten. Er bildet sich ausserdem, wie aus früheren Mittheilungen hervorgeht, bei einer grossen Anzahl von Reactionen neben Indigblau bei der künstlichen Darstellung desselben, bei der Reduction von Isatinchlorid, bei der Einwirkung von Isatin auf Indoxyl etc. Von dem Indigblau unterscheidet er sich wesentlich durch seine Löslichkeit in Alkohol, Aether und Eisessig, ferner durch sein Absorptionsspectrum. Er sublimirt in rothen Nadeln.

Indoin[2]): $C_{32}H_{20}N_4O_5$.

Dieser dem Indigblau sehr ähnliche blaue Farbstoff wird erhalten, wenn man eine Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in concentrirter Schwefelsäure mit einem Reductionsmittel, wie Eisenvitriol, Eisen, Zink, Blei, Kupfer, schwefligsauren Salzen u. s. w., versetzt. Er entsteht auch, wenn man eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammenbringt.

Darstellung. 1 kg o-Nitrophenylpropiolsäure wird in 10 bis 20 kg Schwefelsäure von 1,84 specif. Gew. aufgelöst. Die Lösung nimmt eine tief orangegelbe Farbe an und enthält nach kürzerem Stehen keine Nitrophenylpropiolsäure mehr. Dann werden 5 kg gepulverter Eisenvitriol zugesetzt. Die nach einiger Zeit entstandene blaue Lösung wird in Wasser gegossen, der sich abscheidende Farbstoff abfiltrirt und ausgewaschen.

---

[1]) Ber. (1884) 17, 975. — [2]) Baeyer, ibid. (1881) 14, 1742; Badische Anilin- und Sodfabrik, D. R.-P. Nr. 14 997 vom 6. Februar 1881, 3. Zusatzpatent zu Nr. 11 857 vom 19. März 1880; Chem. Ind. (1881) 4, 353.

Das Indoïn ist leicht in kaltem Anilin und kalter concentrirter Schwefelsäure löslich, sowie in wässeriger schwefliger Säure mit blauer Farbe. Mit der letzteren Säure geht es eine Verbindung ein, welche aus der wässerigen Lösung mit Kochsalz abgeschieden werden kann. Beim trockenen Erhitzen entsteht Indigblau. Mit alkalischen Reductionsmitteln liefert es eine Küpe.

16. Farbstoffe unbekannter Constitution.

a) Anilinschwarzgruppe.

Anilinschwarz[1]):

Geschichte. Runge (1834) und später Fritzsche[2]) (1840) beobachteten, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf Anilinsalze dunkelgrüne oder blauschwarze, chromhaltige Substanzen entstehen. Fritzsche erhielt im Jahre 1843 bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium auf salzsaures Anilin einen dunkelindigblauen Niederschlag, welcher beim Auswaschen mit Alkohol grün wurde und nach dem Trocknen 16 Proc. Chlor enthielt. Derselbe Körper entsteht nach Hofmann[3]) bei der Einwirkung von chloriger Säure auf salzsaures Anilin. Perkin erhielt 1856 aus schwefelsaurem Anilin (toluidinhaltigem) mit Chromsäure einen schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz), woraus das Mauveïn extrahirt wird. Wilm benutzte 1860 die Reaction von Fritzsche zum Färben von Baumwolle, indem er letztere durch eine chlorsaures Kalium und Anilinchlorhydrat enthaltende Lösung hindurchzog. Nach einiger Zeit färbte sich die Baumwolle grün. Crace-Calvert, Lowe und Clift[4]) bedienten sich 1860 derselben Reaction zum Druck. Sie druckten ein aus Stärkekleister, Anilinsalz und chlorsaurem Kalium bereitetes Gemisch auf und liessen den Stoff, welcher eine dunkelgrüne Farbe (Emeraldin genannt) annahm, durch ein Sodabad passiren. Die durch das Alkali erhaltene blaue

---

[1]) E. Nölting und A. Lehne, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin (J. Springer) 1892; Wurtz, Dictionnaire de chimie I, 325; Suppl. p. 166; Bolley, Die chemische Technologie der Spinnfasern etc., S. 346 u. 745; Schutzenberger, Die Farbstoffe (deutsch von H. Schröder) I, 508; St. Mierzinski, Die Theerfarbstoffe, S. 211; Monit. scientif. 1878, p. 1330; Henri Schmid, Chemikerzeitung (1886) **10**, 819, 905, 1125, 1239, 1371; Schiller-Wechsler, Romen's Journ. (1887) **2**, 226, vergl. ferner Romen's Journ. (1886) **1**, 49, 92, 130, 173, 225; E. v. Cochenhausen, Leipz. Monatsschr. f. Textilind. (1889) **4**, 172, 223. — [2]) J. pr. Ch. (1840) **20**, 454; (1843) **28**, 202. — [3]) Ann. (1843) **47**, 67. — [4]) Engl. Pat. vom 11. Juni 1860, Nr. 1426; Dingl. **159**, 449.

Farbe nannten sie Azurin. Wood und Wright erhielten nach Calvert in demselben Jahre Schwarz durch Einführung von Eisenoxydverbindungen in obige Emeraldin erzeugende Mischungen. Wilm und später E. Knopp[1]) erhielten das Emeraldin auch durch Einwirkung von Eisenchlorid auf salpetersaures Anilin.

Die erste brauchbare Methode, mit Anilin ein solides und billiges Schwarz hervorzubringen, wurde zuerst von John Lightfoot in Accrington bei Manchester angegeben.

J. Lightfoot[2]) liess sich am 28. Januar 1863 in England folgendes Verfahren patentiren:

25 g chlorsaures Kalium,
50 „ Anilin,
50 „ Salzsäure,
50 „ Kupferchloridlösung vom specif. Gew. 1,44,
25 „ Salmiak und
12 „ Essigsäure

werden mit 1 Liter Stärkekleister (aus 1 Thl. Stärke und 7 bis 9 Thln. Wasser bereitet) aufgedruckt. Die Zeuge werden zwei bis drei Tage in der Oxydationskammer bei 30° aufgehängt, wodurch der anfangs farblose Druck eine tief dunkelgrüne Farbe annimmt, und endlich durch ein schwach alkalisches Bad gezogen, um ein schönes Blauschwarz zu erzeugen.

Dieses Schwarz fand bald wegen seiner Echtheit und Billigkeit allgemeine Aufnahme. Heute wird das Verfahren in Verbindung mit einer nachträglichen Chromirung nur noch bei der Stückfärberei angewendet, beim Druck jedoch nicht mehr, weil es mehrere Uebelstände mit sich führt. Diese bestehen hauptsächlich darin, dass die Gewebe durch die saure Mischung leiden, und die stählernen Abstreicher der Walzendruckmaschinen bald angefressen, mit Kupfer überzogen und unbrauchbar werden.

Dem letzteren Uebelstande sucht C. Köchlin dadurch zu begegnen, dass er — wie auch schon Lightfoot selbst in dem Patent vorgeschlagen — die Gewebe zunächst mit einer Kupferlösung tränkte und dann ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und salzsaurem Anilin aufdruckte. Durch dieses Verfahren wurde das Schwarz jedoch sehr kostspielig und überdies die Anwendbarkeit der Farbe nur auf wenige Artikel beschränkt, weil nicht alle Farben, ohne dass sie eine Veränderung erleiden, mit dem Kupfersalz in Berührung kommen können.

Als eine Verbesserung führte Cordillot[3]) in Mühlhausen 1863

---

[1]) Monit. 1861, p. 75. — [2]) Ibid. 1864, p. 433, 569; Jahresb. 1884, S. 819. — [3]) Monit. 1864, p. 569.

den Ersatz der Kupfersalze durch Ferricyanammonium ein, wodurch die Gewebe und Anstreichmesser nicht so stark angegriffen werden, als durch die Kupfersalze.

Nach diesem Verfahren, resp. nach einer geringen Modification desselben wird auch heute noch ein öfters in der Druckerei angewendetes Dampfanilinschwarz erhalten.

Die Uebelstände, welche dem Lightfoot'schen Verfahren anhaften, wurden anfangs 1864 von Ch. Lauth[1]) dadurch überwunden, dass Letzterer an Stelle eines löslichen Kupfersalzes das unlösliche Schwefelkupfer anwandte.

Er bediente sich z. B. folgender Vorschrift. Das Zeug wird mit einer Mischung von

10 Liter	Stärkekleister,
350 g	chlorsaurem Kali,
300 „	Schwefelkupfer,
300 „	Salmiak und
800 „	salzsaurem Anilin

bedruckt, in die Oxydationskammer gebracht, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich durch ein alkalisches Bad gezogen.

Die von Lauth angegebene Methode, den Farbstoff mit Hülfe von Schwefelkupfer auf der Faser hervorzubringen, wurde bis in die neueste Zeit fast ausschliesslich benutzt und findet auch heute noch ausgedehnte Anwendung.

C. Köchlin ersetzte das Anilinchlorhydrat durch weinsaures Anilin, welches den Vorzug hat, dass es die feinsten Gewebe und auch die Beizen nicht angreift. Das Anilintartrat ist zwar für sich allein nicht im Stande, ein Schwarz hervorzubringen, wohl aber in Gegenwart von Salmiak, wodurch es nach und nach in salzsaures Anilin umgewandelt wird.

Nach C. Köchlin kocht man

10 Liter	Wasser mit
2 kg	Stärke,
2 „	Dextrin,
2 „	Anilin,
1 „	Salmiak und
1 „	chlorsaurem Kalium und setzt kurz vor der Verwendung
1 „	Schwefelkupfer und
2 „	Weinsäure zu.

---

[1]) Monit. 1865, p. 58.

Boboeuf[1]) empfahl in seinem Patent vom 15. Juli 1886 zum Schwarzfärben von Zeug dieses abwechselnd durch Kaliumdichromat und Anilinsalz hindurchzunehmen. Er sprach in diesem Patent bereits auch davon, die Färbung in einem Bade mit neutralen Lösungen von Anilinsalz und Kaliumdichromat unter Zusatz von Säure zum Gemisch dieser beiden Lösungen vorzunehmen. Ein Patent auf ein ganz ähnliches Verfahren nahm Alland[2]) am 5. August 1865.

1867 erzeugte J. Persoz[3]) nach seinem Patent direct Schwarz auf der Faser in analoger Weise wie Boboeuf und Alland, indem er das Zeug abwechselnd mit Anilinsalz und Chromat und umgekehrt behandelte unter Anwendung von Metallsalzen wie Kupfersulfat in Gegenwart von Chromaten.

Higgin führte in seinem Patent (1869) die Verbindung von Anilin mit einem Metallsalz (Metallanilin), z. B. Eisenchlorid, auf, welche er zum Zweck der Erzeugung von Schwarz im Druck der Oxydation mit chlorsaurem Kalium durch Kupfersalz unterwirft.

Auf ähnliche Verfahren, als die hier angegebenen, liess sich später Grawitz einige Patente ertheilen, welche in Frankreich Gegenstand eines langwierigen Patentstreites[4]) geworden sind.

Nach Paraf[5]) (1865) bildet sich das Anilinschwarz bei der Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium auf salzsaures Anilin. J. Lightfoot[6]), dann Pinkney[7]) (1868) und später (1876) A. Guyard[8]) empfahlen die Anwendung von Vanadinverbindungen in Gegenwart von chlorsaurem Kalium. Interessant ist, dass nach Guyard 1 Thl. Vanadiumchlorür 1000 Thle. salzsaures Anilin in Gegenwart von chlorsaurem Kali in Anilinschwarz überzuführen vermag; nach G. Witz[9]) genügt sogar 1 Thl. Vanadinsalz, um 100000 bis 200000 Thle. Anilinchlorhydrat in wenig Tagen bei 25° in Schwarz umzuwandeln. Rosenstiehl[10]) und A. Scheurer[11]) haben mit Vanadinsalz hingegen nicht so günstige Resultate erhalten.

Nach G. Witz[12]) hat die Anwendung des Vanadins folgende Vorzüge. Es liefert ein sehr schönes Schwarz und deutliche Musterzeichnungen. Das

---

[1]) Chemikerzeitung (1886) **10**, 905. — [2]) Ibid. — [3]) Ibid. — [4]) Ibid. (1886) **10**, 810, 819, 905, 1058, 1125, 1239, 1371; Romen's Journ. (1886) **1**, 49, 92, 130, 173, 225; Ber. (1879) **12**, 845; Ind. (1879) **2**, 47, 240; Consultation technique pour les teinturiers de France sur la valeur des brevets de M. S. Grawitz, relatifs à la production du noir d'aniline en teinture ou en impression. — [5]) Dingl. **178**, 389. — [6]) Jahresb. 1872, S. 1076. — [7]) Chem. News **33**, 116. — [8]) Jahresb. 1876, S. 704, 1205. — [9]) Ibid. 1876, S. 1208. — [10]) Zeitschr. chem. Grossgew. **2**, 287. — [11]) Ibid. **2**, 287. — [12]) Ibid. **1**, 206; Ber. (1882) **15**, 1462.

Zerfressen der Abstreichmesser und Druckwalzen wird verhindert. Man kann die Dauer der Oxydationszeit nach Willkür reguliren. Die verdickte Farbe zeigt eine lange Beständigkeit. Die Erzeugung des Farbstoffs ist einfacher und ökonomischer als nach anderen Methoden. 1 g Vanadin ist äquivalent 4666 g Kupfer. In wie weit die Anwendung von Vanadinverbindungen das ältere Verfahren verdrängt hat, ist augenblicklich noch nicht bekannt. Nach einigen Angaben soll Schwefelkupfer noch immer das gebräuchlichste Mittel zur Erzeugung von Anilinschwarz sein. Vanadiumverbindungen sollen jedoch in England benutzt werden.

Neuerdings sind auch Versuche gemacht worden, Osmiumsalze, Eisen-, Cer- und Chromverbindungen zur Erzeugung von Anilinschwarz anzuwenden. Nach K. Kruis[1]) besitzt das Cerschwarz einen prachtvollen blauschwarzen Stich, welcher dem Vanadinschwarz abgeht, und ist überhaupt das schönste und echteste Anilinschwarz.

Das nöthige Cersalz können sich die Fabriken leicht durch Aufschliessen des billigen Cerits mit Schwefelsäure darstellen. Die erhaltene schwefelsaure Lösung ist zur sofortigen Verwendung vollständig geeignet. In der Kattundruckerei von Jacob Lytsche in Petersburg wendet man schon seit einiger Zeit Cerschwarz an.

J. J. Coquillion[2]) und Fr. Goppelsröder[3]) erhielten bei der Elektrolyse von Anilinsalzen Anilinschwarz am positiven Pol. Letzterer beobachtete dabei die Bildung violetter und rother Farbstoffe. Nach R. Meyer[4]) wird es bei der Oxydation von Anilinsulfat mit Uebermangansäure erhalten.

Theorie der Bildung und Formel des Anilinschwarz. Was die Bildungsweise des Anilinschwarz aus Anilin anbetrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass dieselbe durch Oxydation erfolgt. Das anzuwendende Anilin muss möglichst viel Amidobenzol enthalten und möglichst frei von Homologen sein, da nur ein solches Ausgangsmaterial eine reichliche Ausbeute an gutem Schwarz liefert.

C. Hartmann[5]) hat 1871 durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass nur das reine Anilin (Siedep. 180 bis 185°; specif. Gew. — 3,5° B.) ein schönes, brillantes Schwarz giebt. Orthotoluidin und die zwischen 185 bis 192° siedenden Producte des rohen Anilins liefern ein bläuliches Schwarz; aus Para-toluidin und den über 192°

[1]) Dingl. (1874) **212**, 347; (1878) **231**, 77; Ind. (1879) **2**, 48. — [2]) Ber. (1875) **8**, 1354; (1876) **9**, 352; Jahresb. f. 1876, S. 1201. — [3]) Jahresb. f. 1875, S. 1876, S. 1203; Ber. (1876) **9**, 59, 357, 1043. Vergl. besonders die interessante Broschure von Friedr. Goppelsröder: Ueber die Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hülfe der Elektrolyse. Reichenberg, 1885 (Selbstverlag. Druck von Gebrüder Stiepel). (Separatabdruck aus der Zeitschrift „Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie"), ferner Dingl. (1882) **245**, 215. — [4]) Ber. (1876) **9**, 141. — [5]) Dingl. **202**, 389; Wagner's Jahresb. 1871, S. 761.

siedenden Antheilen wird ein schmutziges Kastanienbraun erhalten. Zur Prüfung eines Anilins für Schwarz schlägt Hartmann vor 1. ein Aräometer zu benutzen und nur die Aniline von 2 bis 3½° B. zu verwenden, diejenigen, welche mehr als 3½° B. (nitrobenzolhaltigen) und die weniger als 2° haben (toluidinhaltigen) aber zu verwerfen; 2. das Anilin der fractionirten Destillation zu unterwerfen; 3. eine Probefärbung vorzunehmen und die Menge des erhaltenen Schwarz mit der aus reinem Anilin zu vergleichen.

Das Oxydationsmittel ist in den oben angeführten Fällen der Sauerstoff im *status nascendi*. Es gilt dieses nicht allein bei dem auf elektrolytischem Wege gebildeten Anilinschwarz, sondern auch bei denjenigen Methoden, nach welchen Anilin mit chlorsaurem Kalium und den genannten Metallverbindungen (Kupfervitriol, Schwefelkupfer, Eisen-, Cer-, Vanadinsalzen etc.) zusammengebracht wird. Diese Metalle nämlich bilden mehrere Oxydationsstufen, welche ziemlich leicht in einander übergehen können. Sie werden durch das chlorsaure Kalium in die sauerstoffreichere Verbindung (chlorsaures Kupfer, Vanadinsäure etc.) verwandelt, geben dann, während sie Reduction erleiden, den Sauerstoff an das Anilin ab und oxydiren dieses zu Wasser und Anilinschwarz.

Aus diesem Grunde genügt auch nur eine kleine Menge des Metallsalzes, um eine grosse (theoretisch eine unbeschränkte) Menge von Anilin in Gegenwart von chlorsaurem Kalium in Anilinschwarz zu verwandeln.

Nicht mit Unrecht war man daher vor den Entdeckung des Vanadin- und Cerschwarz der Ansicht, dass chlorsaures Kalium allein nicht hinreiche, um Anilin in Schwarz überzuführen, sondern dass Kupfer zu der Bildung des Farbstoffs erforderlich sei. In der That erhielt man beim Aufdrucken einer Mischung von chlorsaurem Ammonium und einem Anilinsalze auf Baumwolle mit einer hölzernen Druckwalze kein Schwarz, hingegen trat dasselbe hervor, wenn man nur kurze Zeit ein Kupferblech auflegte. Ferner giebt das von Paraf (s. o.) angegebene Schwarz nur dann gute Resultate, wenn es mit einer kupfernen oder bronzenen Walze aufgedruckt wird.

Die niedere Oxydationsstufe des Anilins bildet das Emeraldin, woraus erst bei weiterer Oxydation Anilinschwarz entsteht. Bei noch weiterer Oxydation tritt Chinonbildung ein.

Die Zusammensetzung des Emeraldins, resp. vergrünenden Anilinschwarz ist von Goppelsröder[1], Kayser[2] und Nietzki[3])

---

[1]) Jahresb. 1876, S. 702; 1877, S. 1237. — [2]) Verh. des Vereins zur Beförd. d. Gewerbfl. 1879, S. 217. — [3]) Ibid. 1879, S. 225; Ber. (1876) 9, 616.

übereinstimmend $(C_6H_5N)_x$ gefunden worden; v. Dechend[1]) ertheilte ihm die Formel $C_{24}H_{17}N_3O_2$. Die Molecularformel und die Constitution des Anilinschwarz ist noch nicht bekannt. Kayser nahm die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ für den Farbstoff an. Nach Goppelsröder besitzt es die Molecularformel

$$C_{24}H_{20}N_4 = \begin{array}{ccc} C_6H_4 . NH . & C_6H_4 \\ | & | \\ NH & NH \\ | & | \\ C_6H_4 . NH . & C_6H_4 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-N \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-N \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-N \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-N \end{array}$$

J. Wolff[2]) legt ebenfalls die Formel $C_{24}H_{20}N_4$ zu Grunde und nimmt folgende Constitution an:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4-NH . & NH-C_6H_4 \\ | & | \\ C_6H_4-NH . & NH-C_6H_4 \end{array}$$

Endlich hielt Nietzki auf Grund der Spaltung des Anilinschwarz durch Zinn und Salzsäure in p-Phenylendiamin und Diamin-diphenylamin und auf Grund von Betrachtungen über den Zusammenhang von Constitution der Körper und Farbe derselben die Molecularformel $C_{30}H_{25}N_5$ für die wahrscheinlichste. Neuerdings nimmt Nietzki[3]) an, dass dem Anilinschwarz die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ oder $C_{18}H_{13}N_3$ zukommen soll.

Das nicht vergrünende Schwarz betrachtete Goppelsröder[4]) als ein Oxydationsproduct des vergrünenden Anilinschwarz. Dagegen hielt es Nietzki für das Chromat des letzteren. Nach neueren Untersuchungen von Liechti und Suida[5]) ist es ein (meist chromhaltiges) Oxydationsproduct des Emeraldins von wechselnder Zusammensetzung.

Darstellung. Zur Darstellung des Anilinschwarz in Substanz gab A. Müller[6]) folgende Vorschrift:

20 g	chlorsaures Kalium,
40 „	schwefelsaures Kupfer,
40 „	salzsaures Anilin und
16 „	Salmiak

wurden in 500 ccm Wasser gelöst und auf etwa 30 bis 35° erwärmt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird durch Auskochen mit Salzsäure und

[1]) Verh. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfl. 1878. S. 206. — [2]) Ind. (1872) 2. 290. — [3]) Chemie der organischen Farbstoffe. 4. Aufl. S. 254. — [4]) Sur la réduction du noir d'aniline etc. Mülhausen 1877. — [5]) Mitth. des techn. Gew.-Mus. (1884) Nr. 3 und 4, 22 ff. — [6]) Wagner's Jahresb. f. 1871, S. 775.

Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln: Benzol, Aether, Petroleumäther und Alkohol, oder auch nur mit salzsäurehaltigem Alkohol (Nietzki) gereinigt, wobei das Anilinschwarz als ein dunkelgrünes, glanzloses Pulver zurückbleibt.

Die Base des Anilinschwarz, von H. Reineck[1]) *Nigranilin* genannt, ist ein schwarzer, amorpher, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslicher Körper, von Phenol, Kresol oder Anilin wird sie mit blauer Farbe aufgenommen; jedoch geht die blaue Farbe der Base in Anilin nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim mässigen Erwärmen in eine braune über. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe auf und führt sie dabei in Sulfosäuren [Goppelsröder[2]), Nietzki, Kayser[3])] über. Die Alkalisalze derselben sind in Wasser mit blauschwarzer Farbe löslich. Ihre Lösungen werden durch Reductionsmittel (hydro-schwefligsauren Kalk, Zink, Zinnoxydul in überschüssiger Natronlauge etc.) entfärbt, färben sich an der Luft aber wieder und können in der Färberei als Küpe[4]) benutzt werden. Diese Sulfosäuren entstehen auch durch Behandeln von Anilinsalz mit Kaliumdichromat in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure [Prud'homme[5])].

Das Nigranilin ist eine Base und scheint mehrere Reihen von Salzen zu liefern. Das Platindoppelsalz bildet ein dunkelgrünes Pulver. Die Base enthält noch Wasserstoffatome, welche durch Alkohol- oder Säureradicale vertretbar sind. Lässt man Jodmethyl oder Jodäthyl auf Anilinschwarz einwirken, so entstehen grüne Jodhydrate der methylirten oder äthylirten Base. Benzylchlorid liefert ein röthlichbraunes Chlorhydrat, dessen Base tiefschwarz gefärbt ist. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid kann die Acetylgruppe in das Anilinschwarz eingeführt werden. Wird das Anilinschwarz mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150 bis 180° oder mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht neben theerartigen Nebenproducten ein Gemenge von p-Phenylendiamin und Diamidodiphenylamin (Schmelzp. 157°). Beim Kochen von Anilinschwarz mit Anilin entsteht nach Nietzki ein blauer Farbstoff. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird es nach Goppelsröder[6]) in einen rosenrothen Farbstoff verwandelt. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führten es in Chinon über. Als Producte der De-

---

[1]) Dingl. 203. 485; Wagner's Jahresb. f. 1872, S. 710. — [2]) Compt. rend. (1877) 84. 447; Dingl. 224. 430; Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 266. — [3]) Ind. (1879) 2. 244. — [4]) F. Goppelsröder, Sur la reduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant rose fluorescent (Sitzung der société industrielle de Mulhouse vom 26. Januar 1877). — [5]) Zeitschr. chem. Grossgew. 2. 667. — [6]) Sur la reduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant rose fluorescent; Mulhouse 1877.

stillation des Emeraldins mit Zinkstaub wurden von Liechti und Suida in der Hauptmenge beobachtet: Diphenylphenylendiamin, Diphenylamin und Diamidodiphenylamin, in geringerer Menge: Phenylendiamin, Anilin und Ammoniak.

Anwendung. Das Anilinschwarz ist gegen Licht, Luft und Seifen sehr widerstandsfähig und findet daher als Farbstoff eine ausgedehnte Anwendung. Wie jedoch aus seinen oben erwähnten Eigenschaften hervorgeht, kann es nicht — wie andere aus Anilin bereitete Farbstoffe — in Substanz zum Färben der Zeuge benutzt werden, sondern es wird auf der Faser selbst aus Anilin und Oxydationsmitteln hervorgebracht. Der Farbstoff findet namentlich beim Bedrucken der Baumwollengewebe (Kattundruck), weniger zum Färben von Baumwolle und in der Seiden- und Wollenfärberei, wie im Seiden- und Wollendruck Anwendung. Es kann mit Krapp und Dampffarben combinirt werden.

Von den zahlreichen Recepten[1]), welche für die Färberei und Druckerei mit Anilinschwarz gegeben sind, mögen im Folgenden einige angeführt sein.

1. Färberei.

Man unterscheidet hier das warme und das kalte Verfahren. Bei beiden bedient man sich als Oxydationsmittel wesentlich der Chromsäure.

Die Mengenverhältnisse der zur Anwendung kommenden Substanzen, die Temperatur und die Art des Färbens sind für die Güte des Schwarz von der grössten Bedeutung.

a) Färben von Baumwollesträngen mit Anilinschwarz in der Kälte. Nach Renard[2]) und Henry sollen für 100 kg Baumwolle verwendet werden:

Salzsäure von 21° B.	16 bis 20 kg
Schwefelsäure von 60° B. . .	20 „
Anilinöl	8 bis 10 „
Kaliumbichromat	14 „ 20 „
Eisenvitriol	10 „

Die zur Verwendung kommende Wassermenge ist geringer als beim warmen Verfahren, weshalb die Färbekufen auch besondere

[1]) A. Kertész, Die Anilinfarbstoffe (Braunschweig 1888), S. 241 u. ff.; G. Stein, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur der baumwollenen Gewebe (Braunschweig 1883), S. 171 u. ff.; E. Nölting und A. Lehne, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin (J. Springer) 1892. — [2]) Dingl. 251, 425.

Formen erfordern. Diese sind 2 m lang und bestehen aus zwei Abtheilungen in paraboloidaler Form, wodurch das Quantum der Färbeflüssigkeit auf das Minimum eingeschränkt werden kann, ohne der Bewegung der Stränge hinderlich zu sein. Ueber jeder Abtheilung ist eine viereckige Spule, deren jede 5 kg Baumwolle aufnehmen kann. Diese Einrichtung ermöglicht, dass die Arbeiter nicht die Hände in die chromsäurehaltige Flüssigkeit bringen müssen, überhaupt eine gleichmässigere Bewegung und Oxydation erzielt wird. Da durch Salzsäure allein ein bläuliches, durch Schwefelsäure ein röthliches Schwarz erzielt wird, so werden beide Säuren gemischt angewendet, wodurch man ein tieferes Schwarz erhält. Kaliumbichromat muss mehr zur Anwendung kommen, da die Wirkung in der Kälte eine weniger energische ist als bei 50 bis 60°. Eisenvitriol wird angewendet, um das Anilinschwarz unvergrünbar zu machen.

Bei der Arbeit ist Folgendes zu beachten: Das Anilin wird mit dem mit Salzsäure versetzten Wasser gemischt, von welchem nur eben so viel verwendet wird, dass ein Auskrystallisiren nicht geschehen kann; man fügt sodann die Schwefelsäure und zuletzt den Eisenvitriol zu. Das Kaliumbichromat wird für sich in Wasser gelöst. Die zuvor abgekochten, gewaschenen und ausgerungenen Stränge werden auf die Stäbe gebracht; bringt man alsdann die nöthige Menge Wasser in die Kufe, sowie die Hälfte der bereiteten Lösungen, so können die Stränge in die Flotte kommen, in welcher sie 1 bis $1^1/_2$ Stunden bleiben. Nach dieser Zeit hat die Baumwolle eine schwarze Färbung angenommen; sie wird jetzt herausgezogen und die andere Hälfte der Lösungen zugefügt, worauf die Färbung fortgesetzt wird, bis der gewünschte Ton erreicht ist. Hierzu sind 1 bis $1^1/_2$ Stunden nöthig. Die Baumwolle nimmt zuerst eine grünliche, dunkelgrüne, blaue und endlich schwarze Farbe an, welche Farbenänderung auch das Bad durchmacht, und ist die Wirkung zu Ende, wenn ein dem Ameisenaldehyd ähnlicher Geruch (Chinon) sich zeigt. Zum Waschen löst man auf 1 Liter Wasser 5 g Seife und fügt 2 Proc. kohlensaures Natron zu, mit welcher Losung die gefärbte Baumwolle kochend geseift wird. Seife allein giebt ein violettes röthliches Schwarz, kohlensaures Natron ein bläuliches, doch macht dieses die Faser hart. Aus diesem Grunde wird die Mischung angewendet, wodurch bläuliches Schwarz und Weichheit der Faser erzielt wird. Die auf diese Art hergestellte Farbe soll genügende Echtheit haben und an der Luft nur wenig vergrünen. — Die bläulichen und Bronzefarben sollen durch weniger Chemikalien und kürzere Färbezeit erhalten werden.

b) Anilinschwarz auf 100 Pfund Baumwollgarn. Die Garne werden erst ausgekocht und gespült; das zu den Lösungen und zum Färben etc. verwendete Wasser muss möglichst kalkfrei sein.

5 kg krystallisirtes Anilinsalz werden mit
$2^1/_2$ „ chromsaurem Kali

in dem zum Färben nöthigen Quantum Wasser gelöst, hierauf wird mit dem Garn kalt (15 bis 18°) eingegangen, dieses gut umgezogen, sodann herausgenommen und

$^1/_2$ Liter Salzsäure zugesetzt; dann wird das Garn
$^1/_2$ Stunde umgezogen, sodann wieder
$^1/_2$ Liter Salzsäure zugesetzt, und so fort bis zu
4 „ „ , das Zusetzen und Umziehen wiederholt.

Man lässt das Garn über Nacht im Bade liegen, windet früh gut aus und spült sorgfältig in kaltem Wasser. Hierauf werden einem frischen Bade $1^1/_2$ g Vanadinammoniak (heiss gelöst) zugesetzt und bei 30° C. umgezogen, so lange (circa $^1/_2$ Stunde), bis das Garn einen blauen Schein hat.

Alsdann wieder abwinden, bei 50 bis 60° eine Stunde lang im Seifenbade behandeln, durch heisses Wasser ziehen, nunmehr auf kaltem Bade gut spülen, hierauf durch verdünnte Schwefelsäure passiren, wieder spülen, schliesslich abwinden und trocknen.

c) Anilinschwarz auf kaltem Wege auf Baumwollgarn. Man vermischt für 50 kg frisch ausgekochtes Baumwollgarn in einem Topfe:

4 kg Anilinöl mit
6,5 „ Salzsäure von 21°,

die zuvor mit doppelt so viel kaltem Wasser verdünnt wurde.

In eine hölzerne Wanne zu 500 bis 600 Liter Wasser werden

1 Liter Schwefelsäure von 66° B., sowie
5 kg aufgelöstes doppelt chromsaures Kali

gegeben, die Anilinlösung wird beigefügt, gut umgerührt, dann wird so schnell wie nur irgend möglich mit den Garnen eingegangen, wozu die schon vor der Bereitung des Färbebades auf Stäbe gebrachte Garnpartie in Bereitschaft gehalten sein muss, damit man bei Zusatz der Anilinlösung sofort einziehen kann.

Bei einer Verzögerung würde sich das Färbebad zersetzen, was unbedingt zu vermeiden ist. Man muss auf dem Bade so lange, ohne auszusetzen, gleichmässig umziehen, bis sich die zuerst

schwefelgelbe, dann von Hellgrün in Dunkelgrün übergehende Farbe vollständig in Schwarz entwickelt hat, was nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden geschieht.

Hierauf lässt man die Baumwolle ebenso lange in demselben Bade liegen und wäscht alsdann auf der Waschmaschine oder im Flusse die Garne gut rein. Darauf lässt man die Garne eine Nacht ablaufen und seift am anderen Tage kochend heiss auf:

3 kg gute Oelseife und
4 „ flüssigen Blauholzextract von 30° B.,

womit die Färbeprocedur beendet ist.

Zu bemerken ist, dass der Blauholzzusatz zum Seifenbade das Schwarz ganz bedeutend verschönert, und die Echtheit der Farbe dabei durchaus nicht leidet.

d) Delory[1]) giebt folgende Vorschrift zum Schwarzfärben von Wolle.

250 g gereinige Wolle werden in ein heisses Bad von
100 „ Kaliumdichromat,
100 „ Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,834 und
10 Liter Wasser

gegeben, darin einige Minuten auf 100° erhalten, in demselben erkalten und 24 Stunden liegen gelassen. Man wäscht alsdann und lässt trocknen. Die so vorbereitete Wolle kommt danach in ein vorher fertig gemachtes, höchstens 30° warmes Gemisch von

30 g salzsaurem Anilin in
9 Liter Wasser

einerseits und

55 g Kaliumdichromat in
1 Liter Wasser, versetzt mit
48 g Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,834 andererseits.

Man lässt die Wolle eine Stunde darin ruhig liegen, erhitzt sodann das Bad damit auf 95 bis 100°, fügt

10 bis 12 g aufgelösten Kupfervitriol

hinzu und hält das Gewebe noch 20 bis 30 Minuten im Bade. Die hierauf ausgewaschene Wolle kommt endlich noch durch ein alkalisches, mittelst Seife und Soda bereitetes Bad, welches auf 1 Liter Flüssigkeit 0,2 bis 0,5 g Anilinviolett in Lösung enthält.

---

[1]) Monit. scientif. (1879) 11; Dingl. pol. J. 233, 51; Jahresb. f. Ch. 1879, S. 1161.

Seide wird ähnlich gefärbt; man nimmt auf 300 g derselben eine Auflösung von 55 g Kaliumdichromat und 65 g Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,834 in 10 Liter Wasser, worin die Seide bei 60 bis 70° fünf bis sechs Stunden verweilen muss.

2. Druckerei.

A. Spirk[1]) empfiehlt folgende Recepte (a bis e):

a) Anilinschwarz, vorzügliche Handdruckfarbe.

30 g Grünspan,
30 „ chlorsaures Kalium und
15 „ Salmiak werden in
2600 „ heissem Stärkekleister gelöst und nach dem Erkalten mit
75 „ Anilinchlorhydrat oder Anilinnitrat versetzt.

b) Anilinschwarz für Walzen- und Handdruck.

90 g chlorsaures Kalium werden in
1300 „ Stärkekleister (150 g Stärke pro 1 Liter Wasser),
1300 „ Tragantschleim (75 g Tragant pro 1 Liter Wasser) und
1300 „ Surrogatwasser (375 g licht gebrannte Stärke pro 1 Liter Wasser) gelöst und nach dem Erkalten mit
240 „ salzsaurem Anilin versetzt. Unmittelbar vor dem Gebrauch der Farbe werden
75 „ Schwefelkupfer hinzugefügt.

c) Anilinschwarz mit oxalsaurem Anilin.

1300 g Stärkekleister,
1300 „ Tragantschleim,
1300 „ Surrogatwasser,
60 „ chlorsaures Kalium und
120 „ Chlorcalcium werden gut verkocht und nach dem Erkalten mit
160 „ oxalsaurem Anilin,
20 „ Salmiak und
60 „ Schwefelkupfer versetzt.

d) Anilinschwarz mit weinsaurem Anilin.

9000 g Weizenstärke,
9000 „ licht gebrannte Stärke (Surrogat),

[1]) Praktisches Handbuch der gesammten Färberei und Druckerei. 2. Aufl. Leipzig, Gustav Weigel. 1874. (Das Werk ist vergriffen.)

48000 g Wasser,
8000 „ Anilin,
5000 „ chlorsaures Kalium und
5000 „ Salmiak werden mit einander gut verkocht und unmittelbar vor dem Druck pro Liter versetzt mit
60 „ Schwefelkupfer (in Teigform) und
139 „ Weinsäure, gelöst in
125 „ Wasser.

e) Anilinschwarz mit wolframsaurem Chromoxyd.

2000 g Wasser,
270 „ Weizenstärke,
375 „ wolframsaures Chromoxyd (aus wolframsaurem Ammoniak und salzsaurem Chrom) in Teigform werden gut gekocht. Das noch lauwarme Gemenge wird versetzt mit
60 „ chlorsaurem Kalium,
30 „ Salmiak und
210 „ salzsaurem Anilin.

f) Anilinschwarz (unvergrünlich) mit Vanadinsalz[1].

5500 g Wasser,
1250 „ weisse Stärke,
420 „ dunkel gebrannte Stärke werden gekocht und nach dem Erkalten auf 50° versetzt mit
800 „ Anilin,
800 „ Salzsäure von 21° (oder besser den entsprechenden Mengen von neutralem Anilinchlorhydrat) und nach dem vollständigen Erkalten mit
420 „ chlorsaurem Natrium und
500 „ siedendem Wasser. Direct vor dem Gebrauch werden
200 „ Vanadinlösung[2]), welche 10 g Ammonvanadat in 1 Liter enthält, zugesetzt. Die Dauer der Oxydation beträgt zwei Tage. Das Zeug wird hierauf durch ein Bad von Kaliumdichromat (5 g in 1 Liter) bei 70° genommen, gewaschen und geseift.

---

[1]) Prospect der Actiengesellschaft Urdo in Stockholm. April [illegible]. — [2]) Zur Darstellung dieser Lösung werden 10 g Ammonvanadat in 40 g mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure gelöst, in einer Porzellanschale leicht erwärmt und unter Umrühren mit kleinen Mengen Glycerin versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden und alles gelöst ist. Hierauf verdünnt man mit der nöthigen Menge Wasser.

An Stelle des früher üblichen chlorsauren Kalis[1]) nimmt man jetzt auch das entsprechende Natron- oder Barytsalz, weil diese Salze in Wasser löslicher sind als das Kalisalz, und man daher einen grösseren Satz nehmen kann, ohne dass die Salze auskrystallisiren.

Hierdurch wird ein Streifigwerden der Farbe vermieden. Die Farbe wird ausserdem besser erhalten, und bedarf es nur geringer Erwärmung, um sie zum Druck zu benutzen. Ein Liter Wasser löst 60 g chlorsaures Kalium, 275 g chlorsaures Baryum und 1000 g chlorsaures Natrium. Das chlorsaure Kalium enthält 61.5 Proc. Chlorsäure, das chlorsaure Baryum 49.5 Proc. und das chlorsaure Natrium 70.6 Proc. Chlorsäure. Bei der Darstellung von gedämpftem Anilinschwarz hat das chlorsaure Baryum einige Vortheile vor dem chlorsauren Kalium voraus, besonders wenn die Farbe gelbes Blutlaugensalz enthält, welches leicht in das Weisse läuft und solches dunkelroth violett färbt, dem Farbmuster die Sauberkeit nimmt, oder doch wenigstens der Erzielung der gewünschten Wirkung grosse Schwierigkeiten bereitet. Dagegen zeigen sich für die Herstellung der gleichen Farben mit chlorsaurem Baryum grosse Uebelstände, wenn irgend ein Sulfat in ihre Zusammensetzung gelangt; in diesem Falle bildet sich schwefelsaures Baryum, das den Glanz der Farbe abschwächt und den Druck oder die Conservirung erschwert. Man verwendet daher chlorsaures Natrium als Zusatz zu schwefelsaurem Anilin oder anderen Basen. Bei Anwendung von chlorsaurem Baryum müssen die Salze anderer Säuren als Schwefelsäure benutzt werden. Von einigen Druckereien wird auch seit Jahren flüssige Chromsäure benutzt.

g) Anilinschwarz auf Baumwolle mit Vanadin.

125 g Weizenstärke,
42 „ Leiogomme,
350 „ Wasser.

Die ersten beiden Substanzen werden mit sehr wenig Wasser angerührt und mit dem Rest des Wassers zum Kochen erhitzt. In den Brei werden

83 g Anilinöl eingerührt.

Hierauf setzt man eine Lösung von

46 g chlorsaurem Kali in
250 „ Wasser hinzu

und erhitzt, bis das Thermometer 95° C. zeigt. Man lässt darauf abkühlen und setzt

75 g Salzsäure zu.

Vor dem Gebrauch werden

2,4 ccm Vanadinlösung hinzugefügt.

Vanadinlösung.

10 g vanadinsaures Ammoniak,
100 „ Salzsäure von 21° B. werden gemischt,

---

[1]) Dingl. 240, 235; Wagner's Jahresb. 1881, S. 874.

bis Lösung eingetreten ist, und dann

900 g Wasser zugesetzt.

Bei Druckversuchen mit der obigen Vorschrift lieferte:

Anilin	ein sattes Schwarz,
o-Toluidin	„ Blauschwarz,
p-Toluidin	„ Grau,
Xylidin	„ Braun,
ψ-Cumidin	„ Braun,
Diäthylanilin	„ Blaugrau,
Dimethylanilin . . .	„ Blaugrün,
Diphenylamin . . .	„ Blaugrün,
α-Naphtylamin . . .	„ bräunliches Roth.

Die mit Anilinschwarz allein, oder in Begleitung mit irgend einer anderen Farbe bedruckten Stoffe werden so lange in einem auf 25 bis 30° erwärmten Locale hängen gelassen, bis die Farbe intensiv schwarz erscheint. Die Entwickelungszeit lässt sich nicht genau bestimmen; sie wechselt von 48 bis 72 Stunden. Stücke, die mit Anilinschwarz allein bedruckt sind, werden nach vollständiger Entwickelung der Farbe in einem Rollenständer, der mit 2800 Liter Wasser und 10 kg Soda, oder mit 6 kg Soda und 3 kg Kaliumdichromat angesetzt und auf 55° erwärmt ist, durchgenommen. Nach dem Durchzuge erhalten die gewaschenen Stücke ½ Stunde lang ein Seifenbad (1680 g Seife in 900 Liter Wasser) bei 60°. Nach dem Seifenbade wird abermals gewaschen; sollte der Grund noch nicht vollständig weiss erscheinen, so giebt man den Stücken im Chlordampfständer noch eine schwache Chlorage. Nach der Behandlung mit Chlor wird nochmals gewaschen, die gewaschenen Stücke werden in den Hydroextracteur gebracht und dann abgetrocknet.

Die mit Anilinschwarz gefärbten Zeuge nehmen öfters beim längeren Liegen einen grünen Farbenton an, was man als Nachgrünen zu bezeichnen pflegt. Als eine Hauptursache desselben bezeichnet man den Einfluss der schwefligen Säure, die bei der Verbrennung des Leuchtgases gebildet wird, welches zum Beleuchten der Lagerräume dient. Die schweflige Säure wirkt hierbei wahrscheinlich reducirend; ähnliche Erscheinungen rufen andere Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, hervor. Nach Jeanmaire[1] wird das Nachgrünen verhindert, wenn man Anilinschwarz mit einem sauren Oxydationsmittel, z. B. mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, zusammenbringt. Das hierbei entstehende nicht

[1]) Zeitschr. chem. Grossgew. 2, 288; 3, 150; vergl. G. Witz, ibid. 3, 14[illegible]; Brandt, Wagner's Jahresb. f. 187[illegible], S. [illegible].

grünende Schwarz ist nach Nietzki das Chromat des Nigranilins.

In analoger Weise fand Grawitz[1]), dass bei der Nachoxydation des Schwarz mit einer sauren Eisenoxydlösung das Eisen dem Bade vollständig entzogen wird.

Nach C. Köchlin[2]) verfärbt sich Anilinschwarz nicht ins Grüne, wenn es bei höherer Temperatur (70°) entwickelt wird. Alles Anilinschwarz, welches kalt dargestellt wird, färbt sich grün.

Schwarz aus Toluidinen.

o-Toluidin giebt, analog wie Anilin behandelt, ein Blauschwarz; aus p-Toluidin wird kein Schwarz erhalten, sondern ein weissfarbiges Braun. m-Xylidin liefert ein tiefes Olivbraun. Ein Gemenge von o- und p-Toluidin giebt ein gutes Schwarz, welches ohne Oxydation unvergrünlich ist.

Naphtylaminviolett.

Piria[3]) erhielt bei der Einwirkung von Oxydationsmittein auf α-Naphtylamin einen blau gefärbten Körper, welchen er als Naphtameïn bezeichnete. Diese Substanz ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, kaum in Alkohol löslich, leicht in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit indigblauer Farbe aufgenommen. Nach Schiff[4]) besitzt sie die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO$. Sie kann nach Kopp wie Indigo eine Küpe bilden. Scheurer-Kestner[5]) und Richard versuchten das Naphtylamin durch diejenigen Mittel in Farbstoffe umzuwandeln, durch welche aus Anilin Fuchsin entsteht, und erhielten dabei rothviolette Substanzen. Blumer-Zweifel[6]) und Kielmeyer[7]) verfuhren bei der Erzeugung des Violetts auf der Faser in derselben Weise wie bei der Herstellung von Anilinschwarz, indem sie salzsaures Naphtylamin, ein Verdickungsmittel und ein Oxydationsmittel auftrugen und die imprägnirten Stoffe in den Localen für Anilinschwarz aufhängten. Das so erhaltene Violett findet, weil ihm Glanz und Frische fehlt, nur in beschränktem Maasse für Grau, Puce und Modetöne Anwendung.

A. Kertész[8]) empfiehlt für Puce folgenden Ansatz:

10 Liter Wasser,

1250 g Weizenstärke,

---

[1]) Zeitschr. chem. Grossgew. 3, [illegible]. — [2]) Chemikerzeitung (1882) 6, 603. — [3]) Ann. (1851) 78, 64. — [4]) Ibid. (1857) 101, 92. — [5]) J. pr. Ch. (1861) 84, 186. — [6]) Dingl. 196, 66. — [7]) Ibid. 196, 67; Wagner's Jahresb. f. 1870, S. 595. — [8]) Die Anilinfarbstoffe S. 267; vergl. auch G. Stein, Die Bleicherei etc. S. 183.

500 g α-Naphtylamin werden gekocht, dann
150 „ chlorsaures Kali,
100 „ Salmiak hinzugefügt und nach dem Erkalten
500 „ Essigsäure von 6° B.,
125 „ Salzsäure von 19° B. und
250 „ Eisenchlorür von 40° B. zugesetzt.

Die Farbe muss gleich verdruckt werden, da sie sich nur kurze Zeit hält. Nach dem Drucken wird die Waare wie die mit Anilinschwarz bedruckte behandelt, d. h. in den Oxydationsraum gebracht und dann, nachdem die Oxydation beendet, chromirt.

Ursol[1]).

Unter dem Namen Ursol D kommt p-Phenylendiamin, als Ursol DD Diamidodiphenylamin und als Ursol P p-Amidophenolchlorhydrat in den Handel. Alle drei werden dazu verwendet, um auf Pelzwerk braune und schwarze unlösliche Farben durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumdichromat oder Chinon hervorzubringen.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation empfiehlt zur Herstellung einer schwarzen Pelzfarbe die Anwendung von 10 g Ursol DD und 250 g Wasserstoffsuperoxyd pro Liter und 12stündige Behandlung des vorher gereinigten Fells in dieser Lösung.

Zum Schwarzfärben von lebendem Haar wird als unschädliches Mittel das sogenannte Aureol[2]) empfohlen. Dieses ist eine Mischung von 50 Thln. einer dreiprocentigen wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösung mit einer Auflösung von 1 Thl. Metol, 0,3 Thle. p-Amidophenolchlorhydrat, 0,6 Thle. Monoamidodiphenylamin und 0,5 Thle. Natriumsulfit in 50 Thln. Spiritus.

b) Schwefelfarbstoffe.

Croissant und Bretonnière[3]) erhielten im Jahre 1873 durch Schmelzen von organischen Substanzen, wie Sägemehl, Kleie, Farbholzpulver, Farbholzextracten, Tannin, Humus, Papier- und Baumwollabfällen, Leim, Woll- und Seidenabfällen, Weinsäure, Stärke, Glycerin etc. mit Schwefelalkalien oder Schwefel und Natronhydrat schwefelhaltige Farbstoffe, welche vegetabilische Fasern direct

[1]) E. Erdmann, D. R.-P. Nr. 47349, 51073 und 80814; Zeitschr. f. angew. Ch. 1895, S. 424. — [2]) Deutsche Med.-Zeit. 1896, S. 94. — [3]) Dingl. (1874) 211, 404; (1875) 215, 567, 561; Lepetit, Lehne's, Färberzeitung (1889) 1, 128.

Braun, Grau und Schwarz färbten und sich durch ihre leichte Anwendungsfähigkeit und grosse Echtheit auszeichneten. Durch Nachbehandlung mit Kaliumbichromat wurden sie dunkler und echter. Diese Farbstoffe wurden zuerst (seit 1873) in der Färberei von Marie und Bretonnière in Laval und dann später unter den Namen Cachou de Laval, Sulfinfarben oder Mercaptofarben in Frankreich, England und Italien, trotz ihres Mercaptangeruches, viel verwendet. Im Wesentlichen waren es braune und graue Farben, welche zur Anwendung kamen.

Die in schwefligsauren Alkalien gelösten Farbstoffe kommen als Cachou de Laval S in den Handel.

Nachdem nun die Erfinderthätigkeit auf diesem Gebiete beinahe 20 Jahre geruht hatte, wurde 1893 von Vidal durch Behandeln von Substanzen der aromatischen Reihe mit Schwefel und Schwefelnatrium, namentlich von p-Amidophenol und p-Phenylendiamin eine Anzahl von intensiv schwarzen Schwefelstoffen erhalten, welche von der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis patentirt wurden [1]) und unter den Namen Thiocatechine und Noir Vidal in den Handel kamen.

Vidal's Erfindungen und Erfolge gaben den Anstoss zu einer fieberhaften Thätigkeit auf dem von ihm erschlossenen neuen Gebiete der schwarzen Schwefelfarbstoffe aus aromatischen Verbindungen. Aus diesem Grunde wurden in kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Patenten [2]) angemeldet und ertheilt.

Charakteristisch ist für alle die nach diesen Patenten erhaltenen Producte, dass diese amorphe, dunkle Pulver bilden, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind, aber sich gut in Schwefelnatrium auflösen.

Aus Schwefelnatriumlösungen, event. unter Zusatz von Kochsalz gefärbt, gehen sie leicht auf vegetabilische Fasern und färben dieselbe licht- und waschecht grün-, braun- und blauschwarz. Einige derartige Färbungen lassen sich durch Behandeln mit Kupfersalzen und Chromaten noch echter machen, wobei öfters durch einen Oxydationsvorgang die Farbe in ein Indigblau übergeht, welches an Echtheit mit Indigo vergleichbar ist. Als Oxydationsmittel (Entwickelungsmittel) dient auch Wasserstoffsuperoxyd.

Eine besondere Wichtigkeit hat unter anderen Farbstoffen das Immedialschwarz [3]) der Firma Leopold Cassella u. Co. er-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 82748, 84632, 85330, 88392, 91719, 91720, 94501. — [2]) Vergl. Friedländer IV, 1047; V, 419. — [3]) Vergl. Leopold Cassella u. Co. Die Immedial Farben und ihre Anwendung auf Baumwolle.

langt, welches nach D. R.-P. Nr. 103801 durch Behandeln des Dinitrooxydiphenylamins mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht. Der Farbstoff färbt Baumwolle in einem Bade von Schwefelnatrium direct grünschwarz.

Bezüglich der Constitution der Schwefelfarbstoffe aus aromatischen Verbindungen nimmt Vidal[1]) in den von ihm hergestellten Substanzen aus p-Amidophenol, p-Phenylendiamin etc. an, dass ein Diphenylaminkern in ihnen vorhanden ist. Der Schwefel tritt nach Vidal in Orthostellung zu der NH-Gruppe ein und giebt ein Thiazin.

Z. B. soll nach ihm aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. p-Amidophenol und 2 At. Schwefel unter Austritt von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zunächst ein Thiazin

NH
H_2N S OH

entstehen, welches bei weiterer Behandlung mit Schwefel in den Farbstoff:

NH S NH
HO S NH S OH

übergehen soll.

Diese Ansichten Vidal's dürften den Thatsachen nicht ganz entsprechen. Die Löslichkeit der Schwefelwasserstoffe in Schwefelnatrium und ihre Oxydirbarkeit deutet vielmehr auf die Anwesenheit von SH-Gruppen in den Schwefelwasserstoffen.

[1]) Monit. scient. (1897) 655.

ALPHABETISCHES REGISTER

ZUM

ZWEITEN BANDE.

A.

B.

C.

D.

E.

J.

K

L.

M.

N.

O.

P.

U.

V.

W.

Z.

